

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA COFF DIAS

SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO DE ONDAS DE CHOQUE COM BASE EM
POTENCIAIS *AB INITIO* PARA GASES MONOATÔMICOS

CURITIBA

2020

FERNANDA COFF DIAS

SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO DE ONDAS DE CHOQUE COM BASE EM
POTENCIAIS *AB INITIO* PARA GASES MONOATÔMICOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora, Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Felix Sharipov

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D541s Dias, Fernanda Coff

Simulação direta de Monte Carlo de ondas de choque com base em potenciais *ab initio* para gases monoatômicos [recurso eletrônico] / Fernanda Coff Dias – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Felix Sharipov

1. Ondas de choque. 2. Método Monte Carlo. 3. Espalhamento quântico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Sharipov, Felix. III. Título.

CDD: 531.1133

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FERNANDA COFF DIAS** intitulada: **"Simulação direta de Monte Carlo de ondas de choque com base em potenciais Ab Initio para gases monoatômicos"**, sob orientação do Prof. Dr. FELIX SHARIPOV, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 13 de Fevereiro de 2020.

FELIX SHARIPOV

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

WAGNER FIGUEIREDO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

JOSE DANILO SZEZECH JÚNIOR

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

CELSO DE ARAUJO DUARTE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES pela bolsa de pesquisa concedida e a todo o corpo docente e aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR pela oportunidade e pelo apoio.

Sou muito grata ao meu orientador Professor Dr. Felix Sharipov pela orientação no Mestrado e no Doutorado. Agradeço também a todos os Professores que aceitaram participar das bancas de qualificação e da banca final de defesa de doutorado e que trouxeram valiosas contribuições a este trabalho: Prof. Dr. Wilson Marques Junior (UFPR), Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena (UFPR), Prof. Dr. Renato Moreira Angelo (UFPR), Prof. Dr. Thiago de Lima Prado (UFPR), Prof. Dr. Wagner Figueiredo (UFSC), Prof. Dr. José Danilo Szezech Junior (UEPG) e Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR).

Agradeço ao Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho (LCPAD) da UFPR que disponibilizou suas máquinas para realizar parte dos cálculos apresentados nesta Tese (o LCPAD é financiado pela FINEP através dos projetos CT-INFRA/UFPR). Agradeço também ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde parte dos cálculos foram realizados.

RESUMO

Neste trabalho, ondas de choque planas propagando-se através de gases monoatômicos foram estudadas por meio da simulação direta de Monte Carlo (DSMC, sigla em inglês para *Direct Simulation Monte Carlo*) com o uso de potenciais *ab initio*, aplicando-se as teorias clássica e quântica nas colisões intermoleculares. As misturas binárias dos gases He e Ar para uma temperatura de equilíbrio do escoamento antes da onda de choque de 300 K foram estudadas através do uso das colisões clássicas. Diversos valores de números de Mach e de frações molares dos gases foram considerados. Foram estudadas as distribuições de densidade, temperatura, fração molar, velocidade de difusão, tensor pressão e fluxo de calor dentro das ondas de choque. O fenômeno conhecido por *overshoot* de temperatura foi analisado em detalhes. As inclinações das curvas de densidade e temperatura foram calculadas e os resultados comparados aos resultados para gases únicos, assim como com os resultados experimentais e teóricos da literatura. Foi verificado que as inclinações das curvas de densidade das misturas são sempre menores do que nos gases únicos.

Ondas de choque através dos isótopos ^3He e ^4He e do Ne foram estudadas considerando-se o processo de espalhamento quântico entre as partículas do gás. A aproximação quântica permite o estudo de ondas de choque em um amplo intervalo de temperaturas de equilíbrio do escoamento antes da onda de choque. Os cálculos foram realizados para os números de Mach 2, 5 e 10 e diferentes temperaturas no intervalo de 1 a 5000 K. Para temperaturas altas, a aproximação quântica exige menor esforço computacional do que a aproximação clássica. Não foi detectada influência de efeitos quânticos dentro do erro numérico para temperaturas iguais ou maiores do que 300 K. Para temperaturas menores, a influência dos efeitos quânticos no He excede o erro numérico e atinge 67% para a temperatura de 1 K. No caso do Ne, os efeitos quânticos não ultrapassaram 2% em todo o intervalo de temperatura considerado neste trabalho. A análise comparativa de escoamentos com ondas de choque em diversas temperaturas indica que há uma forte influência da temperatura do escoamento antes da onda de choque na sua estrutura interna.

As estruturas de ondas de choque planas através do Ar, Xe e Kr foram calculadas através da simulação direta de Monte Carlo para os números de Mach 2, 5 e 10 e temperaturas do escoamento antes da onda de choque entre 50 K e 8000 K, dependendo do gás e do número de Mach. Os cálculos foram realizados considerando-se interações intermoleculares quânticas e clássicas com o uso dos potenciais *ab initio*. As distribuições de densidade e temperatura na onda de choque foram obtidas. Foi avaliada a dependência das inclinações dos perfis de densidade com a temperatura do escoamento antes da onda de choque. Foi demonstrado que o comportamento das inclinações dos gases pesados é qualitativamente similar, mas é completamente diferente das inclinações obtidas para o He. As inclinações dos perfis de densidade foram calculadas como função da temperatura do escoamento antes da onda de choque e do número de Mach com erro numérico inferior a 0,5%.

Palavras-chave: Simulação direta de Monte Carlo. Ondas de choque. Gases monoatômicos. Potenciais *ab initio*. Espalhamento quântico.

ABSTRACT

In the present work, shock waves propagating through monatomic gases were modelled by the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method based on *ab initio* potentials, applying both classic and quantum theories to elastic collisions. The binary mixtures of He and Ar, for a supersonic uniform flow at 300 K, were studied based on classic collisions. Various values of the Mach number and of the molar fractions were considered. The density, temperature, molar fraction, diffusion velocity, pressure tensor and heat flow profiles inside of the shock wave were calculated. The temperature overshoot phenomenon was discussed in detail. The slopes of density and temperature were calculated and the results were compared to single gases results, as well as with experimental and theoretical results from the literature. It was pointed out that the slopes for mixture are always smaller than those for a single gas.

Shock waves through the isotopes ^3He and ^4He and through Ne were studied by means of the quantum scattering between particles. The quantum approach allows us to do the calculations over a wide supersonic temperature range. The calculations were carried out for the Mach numbers 2, 5 and 10 and different temperatures in the range from 1 to 5000 K. For high temperatures, the quantum approach requires less computational effort than the classical one. No influence of the quantum effects were detected within the numerical error for the temperature 300 K and higher. For lower temperatures, the influence of the quantum effects in He exceeds the numerical error and reaches 67% at the temperature of 1 K. In case of Ne, the quantum effect does not exceed 2% in the whole temperature range considered in the present work. A comparative analysis of flow-fields in shock waves at various temperatures points out a strong influence of the supersonic temperature ahead a shock wave on its structure.

The structures of planar shock waves propagating through Ar, Xe and Kr were calculated using the direct simulation Monte Carlo method for Mach numbers 2, 5 and 10 and upstream temperatures from 50 K to 8000 K, depending on the gas species and Mach number. Both quantum and classical approaches to the intermolecular interaction collisions based on *ab initio* potentials were used. The distributions of density and temperature inside the shock wave were reported. The dependence of the density slopes on the upstream temperature was studied. It was shown that the slope behaviour for heavy gases is qualitatively similar to each other, but they are completely different from that for He. The density slopes were calculated as a function of the upstream temperature and Mach number with the numerical error less than 0.5%.

Key-words: Direct simulation Monte Carlo. Shock waves. Monatomic gases. *Ab initio* potentials. Quantum scattering.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE UMA ONDA DE CHOQUE PLANA	26
FIGURA 2 – TUBO DE CHOQUE	27
FIGURA 3 – PERFIL TÍPICO DE UMA ONDA DE CHOQUE	33
FIGURA 4 – ESQUEMA DE UMA COLISÃO BINÁRIA CLÁSSICA	34
FIGURA 5 – MODELOS DE POTENCIAIS	41
FIGURA 6 – POTENCIAL <i>AB INITIO</i> DO Ar	44
FIGURA 7 – SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS σ_T DO ^3He , DO ^4He E DO Ne . .	73
FIGURA 8 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO ^3He	82
FIGURA 9 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO ^3He	83
FIGURA 10 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO ^4He	84
FIGURA 11 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO ^4He	85
FIGURA 12 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO Ne	86
FIGURA 13 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO Ne	87
FIGURA 14 – TEMPERATURA PARALELA DO ^3He	88
FIGURA 15 – TEMPERATURA PARALELA DO ^4He	89
FIGURA 16 – TEMPERATURA PARALELA DO Ne	90
FIGURA 17 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO Ar	92
FIGURA 18 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO Ar	93
FIGURA 19 – TEMPERATURA PARALELA DO Ar	94
FIGURA 20 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO ^3He	95
FIGURA 21 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO ^4He	96
FIGURA 22 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO Ne	97
FIGURA 23 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO ^3He	99
FIGURA 24 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO ^4He	100
FIGURA 25 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO Ne	101
FIGURA 26 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE NO He	102
FIGURA 27 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE NO Ne	103
FIGURA 28 – DIFERENÇA RELATIVA DA INCLINAÇÃO D OBTIDA ATRAVÉS DAS APROXIMAÇÕES CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA O He . .	104

FIGURA 29 – DIFERENÇA RELATIVA DA INCLINAÇÃO D OBTIDA ATRAVÉS DAS APROXIMAÇÕES CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA O Ne . . .	105
FIGURA 30 – INCLINAÇÕES D DO Ne, Ar, Kr E Xe EM FUNÇÃO DE T_a	108
FIGURA 31 – INCLINAÇÕES D DO He, Ne, Ar, Kr E Xe EM FUNÇÃO DE Ma . . .	109
FIGURA 32 – DIFERENÇA RELATIVA DE D PARA O Ne	110
FIGURA 33 – COMPARAÇÃO DAS INCLINAÇÕES D NO Ar	111
FIGURA 34 – COMPARAÇÃO DAS INCLINAÇÕES D NO He	112
FIGURA 35 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO He	117
FIGURA 36 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO Ar	118
FIGURA 37 – RAZÃO D_{1n}/D_{2n} EM FUNÇÃO DE C_a	119
FIGURA 38 – FRAÇÃO MOLAR C DO He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO	120
FIGURA 39 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO He	122
FIGURA 40 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO Ar	123
FIGURA 41 – CAMPOS DE TEMPERATURA DO Ar PARA $C_a = 0,8, 0,9$ E $0,95$	124
FIGURA 42 – CAMPOS DE TEMPERATURA PARALELA DO Ar	126
FIGURA 43 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA DAS MISTURAS He-Ar	127
FIGURA 44 – CAMPOS DE TEMPERATURA DAS MISTURAS He-Ar	128
FIGURA 45 – CAMPOS DE VELOCIDADE DE DIFUSÃO	130
FIGURA 46 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL Π DA MISTURA	132
FIGURA 47 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL Q DA MISTURA	133
FIGURA 48 – INCLINAÇÕES D_n EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE Ma	134
FIGURA 49 – INCLINAÇÕES D_n EM FUNÇÃO DE C_a	135
FIGURA 50 – RAZÕES D_{1n}/D_{2n} EM FUNÇÃO DE C_a	136

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TEMPERATURAS DE IONIZAÇÃO E_i/k_B	31
TABELA 2 – ISÓTOPOS, ABUNDÂNCIA E SPIN DO He, Ne, Ar, Kr E Xe	40
TABELA 3 – VALORES DA CONSTANTE G, EQUAÇÃO (4.45)	71
TABELA 4 – PONTO TRIPLO DO Ne, Ar, Kr E Xe	80
TABELA 5 – RAZÃO ENTRE OS TEMPOS COMPUTACIONAIS UTILIZANDO- SE O ESPALHAMENTO CLÁSSICO t_c E QUÂNTICO t_q	106
TABELA 6 – DIFERENÇA RELATIVA NAS INCLINAÇÕES $\Delta D/D$	109
TABELA 7 – VALOR RELATIVO DO <i>OVERSHOOT</i> DE TEMPERATURA NO Ar	125
TABELA 8 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO Ar	155
TABELA 9 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO He	156
TABELA 10 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DA MISTURA He-Ar	157
TABELA 11 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO He	158
TABELA 12 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO Ne	159
TABELA 13 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO Xe	159
TABELA 14 – PARÂMETROS DO POTENCIAL AI DO Kr	160
TABELA 15 – VISCOSIDADES μ DO Ar, He E SUAS MISTURAS	161
TABELA 16 – VISCOSIDADES μ DO ^3He E ^4He	161
TABELA 17 – VISCOSIDADES μ DO Ne	162
TABELA 18 – VISCOSIDADES μ DO Ar	163
TABELA 19 – VISCOSIDADES μ DO Kr	164
TABELA 20 – VISCOSIDADES μ DO Xe	165
TABELA 21 – INCLINAÇÕES D DO He	169
TABELA 22 – INCLINAÇÕES D DO Ne	170
TABELA 23 – INCLINAÇÕES D DO Ar, Kr E Xe	171
TABELA 24 – INCLINAÇÕES D DO He, Ne, Ar, Kr E Xe EM FUNÇÃO DE Ma	171
TABELA 25 – INCLINAÇÕES D_n DAS MISTURAS He-Ar	172
TABELA 26 – INCLINAÇÕES D_n PARA $C_a = 0,8, 0,9$ E $0,95$	172

LISTA DE SIGLAS

AI	<i>Ab Initio</i> (potencial)
Ar	Argônio
BGK	Bhatnagar-Gross-Krook (modelo)
DSMC	<i>Direct Simulation Monte Carlo</i> (Simulação Direta de Monte Carlo)
He	Hélio
³ He	Hélio-3
⁴ He	Hélio-4
HS	<i>Hard Sphere</i> (Potencial de Esferas Rígidas)
Kr	Criptônio
Ne	Neônio
VHS	<i>Variable Hard Spheres</i> (Potencial de Esferas Rígidas Variáveis)
VSS	<i>Variable Soft Spheres</i> (Potencial de Esferas Macias Variáveis)
Xe	Xenônio

LISTA DE SÍMBOLOS

b	parâmetro de impacto
b_m	parâmetro de impacto limite
c_i	velocidade molecular da partícula da espécie i
C	fração molar da espécie 1 em uma mistura binária, eq. (2.6)
C_a	fração molar da espécie 1 em uma mistura binária em equilíbrio antes da onda de choque, eq. (2.28)
D	inclinação máxima dos perfis das ondas de choque, eqs. (2.51) e (2.52)
e	energia interna específica
E	energia cinética do movimento relativo
f_i	função de distribuição de velocidades da espécie i
f_i^M	função Maxwelliana de distribuição de velocidades da espécie i , eq. (2.24)
$f(\chi)$	amplitude de espalhamento quântico
F_N	representação das moléculas modelo, eq. (4.29)
g	velocidade relativa da colisão binária
h	constante de Planck, $h = 6,62607015 \times 10^{-34}$ J.s [1]
J	fluxo de partículas
k_B	constante de Boltzmann, $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$ J/K [1]
k	número de onda
ℓ	livre caminho equivalente, eq. (2.50)
L	espessura da onda de choque

m	massa de uma partícula do gás
m_a	massa média da mistura binária em equilíbrio antes da onda de choque, eq. (2.27)
m_r	massa reduzida, eq. (2.53)
Ma	número de Mach antes da onda de choque, eq. (2.46)
n	densidade numérica
n_{1a}	densidade numérica da espécie 1 antes da onda de choque
N_a	número de partículas por célula antes da onda de choque
N_{ij}^{col}	número de pares de colisão
N_s	número de amostras utilizadas na simulação
N_{stat}	número de amostras até o gás atingir o escoamento estacionário
N_x	número de células no domínio computacional
p	pressão
P	tensor pressão
$P_l(x)$	polinômios de Legendre
q	vetor fluxo de calor
r	vetor posição
R_f	número aleatório entre 0 e 1
r_m	distância máxima no cálculo dos deslocamentos de fase, eq. (4.47)
S	velocidade local do som antes da onda de choque, eq. (2.26)
t	tempo
T	temperatura

T_x	temperatura paralela, eq. (2.22)
\mathbf{u}	velocidade hidrodinâmica
u	unidade de massa atômica, $u = 1,660539 \times 10^{-27}$ kg [2]
$U(r)$	potencial intermolecular
\mathbf{v}_i	velocidade peculiar de uma partícula da espécie i , eq. (2.12)
\mathbf{V}_i	velocidade de difusão de uma partícula da espécie i , eq. (2.11)
v_a	velocidade característica, eq. (2.50)
V_c	volume da célula, eq. (4.18)
X	tamanho do domínio computacional
ϵ	parâmetro de impacto azimutal
ε	profundidade do poço potencial
δ_l	desvio de fase da partícula espalhada
Δt	incremento de tempo
γ	razão entre os calores específicos, $\gamma = c_p/c_v$
λ_B	comprimento de onda de de Broglie, eq. (2.67)
μ	coeficiente de viscosidade
Ψ	função de onda
ρ	densidade de massa
σ_d	seção de choque diferencial
σ_T	seção de choque total
χ	ângulo de deflexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	ONDAS DE CHOQUE	15
1.2	TEORIA CINÉTICA DOS GASES	16
1.3	PROPOSTAS DESTE TRABALHO	17
2	CONCEITOS BÁSICOS	21
2.1	GASES DILUÍDOS	21
2.2	FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES	25
2.3	ONDAS DE CHOQUE PLANAS	26
2.3.1	Condições de contorno	29
2.3.2	Estrutura das ondas de choque	31
2.4	COLISÕES INTERMOLECULARES	33
2.4.1	Colisões clássicas	33
2.4.2	Colisões quânticas	36
2.5	POTENCIAL INTERMOLECULAR	39
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	46
3.1	VISÃO GERAL	46
3.2	RESULTADOS TEÓRICOS	47
3.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	51
3.4	POTENCIAIS <i>AB INITIO</i>	53
4	METODOLOGIA	59
4.1	NOÇÕES SOBRE SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO	59
4.2	MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES	60
4.3	PROCEDIMENTO NUMÉRICO	63
4.3.1	Configuração inicial - Descrição do problema	63
4.3.2	Movimento livre	65
4.3.3	Indexação das partículas	66
4.3.4	Colisões intermoleculares: caso clássico	66
4.3.5	Colisões intermoleculares: caso quântico	70

4.3.6	Grandezas macroscópicas	74
4.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE FONTES DE ERROS	76
4.4.1	Erros no método DSMC	76
4.4.2	Erros do potencial AI	77
5	RESULTADOS	79
5.1	GASES ÚNICOS	79
5.1.1	Estrutura das ondas de choque	81
5.1.2	Inclinações em função da temperatura	98
5.1.3	Inclinações em função do número de Mach	107
5.2	MISTURAS GASOSAS	114
5.2.1	Estrutura das ondas de choque: distribuições de densidade de cada espécie	115
5.2.2	Distribuições de temperatura de cada espécie	119
5.2.3	Distribuições de densidade e temperatura das misturas	125
5.2.4	Difusão, tensor pressão e fluxo de calor	129
5.2.5	Inclinações em função do número de Mach	131
5.2.6	Inclinações em função da composição química	131
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	137
6.1	CONCLUSÕES	137
6.2	PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTE TRABALHO	141
6.3	TRABALHOS FUTUROS	141
	REFERÊNCIAS	142
	ANEXO A – PARÂMETROS DOS POTENCIAIS AI	155
	ANEXO B – VISCOSIDADES	161
	ANEXO C – PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTE TRABALHO	166
	APÊNDICE A – INCLINAÇÕES D DOS GASES ^3He, ^4He, Ne, Ar, Kr e Xe	169
	APÊNDICE B – INCLINAÇÕES D_n DAS MISTURAS He-Ar	172

1 INTRODUÇÃO

1.1 ONDAS DE CHOQUE

Ondas de choque são ondas de compressão de grande amplitude que se propagam através de um gás, provocando mudanças extremas em todas as suas propriedades termodinâmicas. As ondas de choque estão presentes em todos os escoamentos gasosos que se propagam com velocidades superiores à velocidade do som. Perturbações geradas próximo da superfície da Terra podem ter características de ondas de choque ao atingirem as camadas superiores da atmosfera devido a mudanças na densidade e temperatura do gás [3, 4]. Por outro lado, quando um objeto entra na atmosfera terrestre com velocidade muitas vezes maior do que a velocidade do som, ocorre uma variação brusca nas propriedades termodinâmicas do gás levando à formação de ondas de choque [5]. Este é o caso dos veículos supersônicos em voos atmosféricos que ficam sujeitos a escoamentos de ar a altas temperaturas induzidos por ondas de choque [6, 7]. Em especial, no caso dos satélites orbitais, exige-se o conhecimento completo dos efeitos a que são submetidos, sendo que uma das partes mais críticas destes objetos é a superfície, sujeita à transferência de calor da camada de choque que os encobre [8]. Modelos capazes de estimar a forma, posição e intensidade das ondas de choque causadas por diferentes fontes são de fundamental importância, como no caso do controle dos efeitos causados por explosões e aviões supersônicos [9–12].

Nos laboratórios, as ondas de choque são usadas para se obter altas temperaturas e para o estudo de fenômenos associados a elas como estados vibracionais das moléculas, dissociação, reações químicas, ionização e radiação [13]. Além das aplicações práticas, o cálculo da estrutura das ondas de choque é considerado um teste padrão para modelos teóricos no estudo de escoamentos em gases rarefeitos [14–21]. Por se tratar da situação mais extrema do desvio do equilíbrio em um gás, diversos fenômenos podem ser estudados e métodos numéricos podem ser testados. Ondas de choque planas sem interação com superfícies sólidas são fenômenos com condições de contorno simples de modelar, porém são um fértil campo de estudo para

fenômenos fora do equilíbrio. Uma vez estabelecido um método capaz de obter as estruturas de ondas de choque planas com alta precisão, outras geometrias e efeitos poderão ser incluídos, possibilitando o estudo de diversos fenômenos mais complexos.

1.2 TEORIA CINÉTICA DOS GASES

A mecânica dos meios contínuos, cujo modelo matemático utilizado são as equações de Navier-Stokes, não captura corretamente fenômenos em escoamentos com grandes desvios do equilíbrio, como as ondas de choque [22, 23]. A necessidade de adotar conceitos e métodos da teoria cinética dos gases, em especial para ondas de choque com velocidades acima de duas vezes a velocidade do som, é demonstrada e aceita na literatura [24–28]. No entanto, a solução da equação de Boltzmann representa um desafio aos métodos analíticos disponíveis, já que na maioria dos casos não possui solução exata. Métodos estatísticos de solução de problemas físicos independentes de modelos matemáticos foram desenvolvidos a partir dos anos 1940 [29]. A simulação direta de Monte Carlo (DSMC), é um método utilizado em teoria cinética que simula fisicamente escoamentos em gases diluídos e assume as mesmas hipóteses fundamentais da equação de Boltzmann [27]. Muitos trabalhos mostram que resultados obtidos através deste método são consistentes com os resultados numéricos obtidos a partir da equação de Boltzmann [17, 27, 30].

Métodos de simulação direta simulam o gás real através do uso de partículas simuladas (também chamadas de partículas modelo). Quanto mais próximo do número de partículas em um gás real, mais preciso será o resultado [27]. Por outro lado, o tempo total da simulação é diretamente proporcional ao número de partículas simuladas. No entanto, um litro de gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão, 0 °C e 1 atm, contém cerca de $2,7 \times 10^{22}$ partículas, o que tornaria inviável o cálculo computacional. Com o aumento da capacidade de memória dos computadores, o número de partículas simuladas utilizadas nas simulações também aumenta.

As partículas do gás interagem entre si através de um potencial intermolecular cuja forma exata é difícil de ser determinada e, portanto, diversos modelos de potenciais foram sugeridos na literatura. Dado o elevado número de interações simuladas entre

as partículas do gás no método DSMC, até pouco tempo atrás não era possível utilizar potenciais realistas (não fenomenológicos), pois o elevado esforço computacional tornava o processo impraticável. Potenciais como o de esferas rígidas e outros derivados dele são largamente encontrados na literatura e, no caso específico de ondas de choque em misturas gasosas, todos os resultados publicados até este momento são baseados nestes potenciais, conforme apresentado na seção 3. A partir dos trabalhos de Sharipov e Strapasson [31, 32] foi demonstrado que é possível fazer simulações utilizando-se o método DSMC com potenciais realistas. Atualmente, estão disponíveis na literatura os potenciais intermoleculares *ab initio* para diversos gases nobres e suas misturas. Estes potenciais são obtidos de forma totalmente teórica a partir de princípios físicos fundamentais. Assim, neste trabalho, ao se utilizar estes potenciais, não foi utilizado nenhum parâmetro de ajuste a dados experimentais, necessários para o uso de potenciais como o potencial de Lennard-Jones, por exemplo.

1.3 PROPOSTAS DESTE TRABALHO

Neste trabalho, a influência do processo de espalhamento quântico nas interações entre partículas de gases únicos foi avaliada. Sabe-se que a mecânica clássica é suficiente para descrever as colisões entre partículas da maioria dos gases nobres estudados em teoria cinética dos gases. Espera-se, no entanto, que gases leves a baixas temperaturas apresentem resultados diferentes conforme se utilize uma ou outra forma de interação [33–35]. Neste caso, efeitos quânticos seriam esperados apenas para gases como o He e o Ne, cujas massas atômicas são aproximadamente $4u$ e $20u$, respectivamente, e u é a unidade de massa atômica.

O He é o segundo elemento mais abundante no universo, sendo o ^4He , ou hélio-4, o isótopo mais comum. O isótopo ^3He , ou hélio-3, é considerado uma *commodity* valiosa e extremamente rara, muito importante, por exemplo, no uso de detectores de nêutrons para identificar materiais radioativos [36, 37]. Técnicas como o espalhamento de átomos de hélio (conhecido pela sigla HAS) e a microscopia de varredura de hélio (SHeM ou NEMI), na qual um feixe monocromático de He neutro é espalhado sobre uma amostra, são utilizadas para estudar a estrutura de superfícies delicadas e medir a

topologia da superfície em escala atômica. As imagens são obtidas medindo-se o sinal refletido ou transmitido à medida que o feixe de He é escaneado através da amostra [38]. Os feixes monocromáticos de He neutro são produzidos a partir da expansão de um escoamento supersônico pela passagem do gás a alta pressão através de um bocal pequeno em um reservatório de vácuo [39]. As temperaturas de operação destes microscópios podem variar entre 11 K e 300 K, aproximadamente [40–42].

Os gases ^3He e ^4He representam dois tipos diferentes de partículas, o primeiro um férmion e o segundo um bóson. O Ne é formado por uma mistura de isótopos, sendo o mais abundante o ^{20}Ne com fração molar de 90,48% [43], logo, ele pode ser considerado um gás de bósons com spin 0. O He é amplamente utilizado na indústria devido ao fato de ser inerte, leve, ter baixo ponto de ebulição, raio atômico pequeno e alta condutividade térmica. Ele é o principal gás de elevação de balões meteorológicos e dirigíveis, além de ser utilizado em sistemas de propulsão de foguetes, nos processos de soldagem, fabricação de semicondutores e de fibra ótica, detecção de vazamentos, entre diversas outras aplicações [36, 44]. Ondas de choque através do He são importantes fontes de informação sobre a física e a termodinâmica deste gás, especialmente a baixas temperaturas [45].

Ondas de choque através dos isótopos ^3He e ^4He e do Ne foram estudadas com o uso do método DSMC baseado nos potenciais *ab initio* e interações intermoleculares quânticas. Os trabalhos sobre ondas de choque em gases atualmente disponíveis na literatura utilizam apenas potenciais fenomenológicos. As estruturas de ondas de choque para diferentes números de Mach e temperaturas no intervalo de 1 K até 5000 K foram obtidas. A inclinação das curvas de densidade foi avaliada e comparada aos resultados clássicos. Para uma temperatura de equilíbrio igual a 300 K, os resultados quânticos para o ^4He concordam com os resultados clássicos para o He puro, não apresentando influência dos efeitos quânticos dentro do erro numérico. Para temperaturas menores do que 300 K, a divergência entre os resultados com o uso do espalhamento clássico e quântico atingiu 230%. No caso do Ne, os efeitos quânticos não excederam 2% em todo o intervalo de temperatura considerado. A análise das distribuições a várias temperaturas mostrou uma forte influência da temperatura inicial do escoamento antes da onda de choque na sua estrutura interna. A comparação do

custo computacional entre interações intermoleculares clássicas e quânticas mostrou que o uso do espalhamento quântico requer menor esforço computacional.

Na prática, as temperaturas dos escoamentos supersônicos variam dentro de um amplo intervalo. Tubos de choque que operam em temperaturas criogênicas permitem acessar números de Mach muito mais elevados do que tubos de choque à temperatura ambiente, além de apresentar menos efeitos devidos a interações com as paredes do tubo em virtude da menor viscosidade do gás [46–49]. Além disso, as ondas de choque também podem ocorrer em ambientes cuja temperatura de equilíbrio é muito elevada. Nas camadas de maior altitude da atmosfera, como a termosfera, onde as densidades são muito baixas, as temperaturas podem chegar até 2000 K [50]. É na termosfera que se encontram os satélites terrestres e onde os meteoros que atingem a Terra entram em combustão. O intervalo de temperatura considerado nesta Tese foi definido de forma a abranger uma ampla possibilidade de situações. No entanto, para que se possa desprezar a ionização dos gases, a temperatura máxima atingida pelo escoamento deve estar abaixo da temperatura de ionização do gás. Ondas de choque através de gases pesados ionizados como Xe e Kr são amplamente utilizadas em pesquisas astrofísicas para estudar fenômenos de radiação em plasmas [51–53]. Para uma temperatura do escoamento igual a 300 K antes da onda de choque, esses gases atingem temperaturas de ionização apenas com números de Mach superiores a 30 [25, 54]. No entanto, pouca informação é encontrada na literatura sobre as distribuições de densidade e temperatura desses gases pesados para números de Mach menores e temperaturas diferentes.

Nesta Tese, a estrutura de ondas de choque através dos gases Ar, Kr e Xe para diferentes números de Mach e temperaturas de escoamento antes da onda de choque foram calculadas através da simulação direta de Monte Carlo e dos potenciais *ab initio*. O Ar e o Kr são compostos por misturas de isótopos com predominância de bósons [43]. Efeitos quânticos, no entanto, não são esperados nesses gases, mesmo para temperaturas baixas [33, 35, 55, 56]. Porém, como demonstrado por Sharipov [57], o uso das colisões interatômicas quânticas é sempre mais vantajoso porque exige um esforço computacional menor do que as colisões clássicas no método DSMC. Ainda assim, optou-se por utilizar colisões clássicas no caso do Xe neste trabalho, pois a sua

composição isotópica é uma mistura de férmions e bósons com aproximadamente a mesma proporção e não poderia ser tratado como um gás único formado por apenas uma dessas espécies. A dependência da estrutura das ondas de choque com a temperatura no Ar, Kr e Xe foram obtidas e analisadas. Foi observado que as inclinações das curvas de densidade em função da temperatura desses gases têm um comportamento muito semelhante, apenas apresentando um desvio para a direita conforme a massa atômica do gás aumenta. Por outro lado, a comparação com os resultados para o He mostrou que o comportamento dos gases pesados é completamente diferente deste gás.

A última análise apresentada nesta Tese é a dependência da inclinação das curvas de densidade com a composição química do gás. Foram obtidas as estruturas de ondas de choque propagando-se através de misturas de He e Ar para uma temperatura de 300 K antes da onda de choque para vários valores do número de Mach e da fração molar. As ondas de choque em misturas He-Ar representam um gás que, devido à disparidade entre massas (a razão entre as massas do Ar e do He é igual a 10) permite observar fenômenos como o *overshoot* de temperatura, que é discutido neste trabalho. Além disso, esta mistura de gases é de uso comum em laboratórios, o que possibilita comparações com dados experimentais. Os cálculos apresentados foram realizados utilizando-se o método DSMC baseado nos potenciais *ab initio* e colisões clássicas. As distribuições de densidade e temperatura foram analisadas e as inclinações das curvas de densidade foram calculadas e comparadas com os gases únicos [28, 58]. Foi demonstrado que a onda de choque em uma mistura é mais espessa do que a onda de choque em um gás único. Os resultados obtidos apresentam concordância qualitativa com resultados experimentais e outros modelos teóricos [15, 59–64].

2 CONCEITOS BÁSICOS

2.1 GASES DILUÍDOS

Em teoria cinética dos gases, os fenômenos macroscópicos são descritos a partir do comportamento microscópico das partículas que compõem o gás. Nesta abordagem, considera-se que os gases são compostos por um grande número de partículas que se movem livremente na maior parte do tempo, sendo rapidamente interrompidas ao chocarem-se umas com as outras ou com o recipiente que contém o gás [65–67]. A distância percorrida por uma partícula entre duas colisões sucessivas é chamada de livre caminho médio [34, 67]. Uma das hipóteses fundamentais é a de que a esfera de influência de cada partícula do gás é muito menor do que a distância intermolecular média, ou seja, a densidade do gás é pequena o suficiente de modo que o livre caminho médio seja grande comparado ao raio de ação das forças intermoleculares. Neste caso, o gás é dito diluído, as colisões entre as partículas são na maior parte das vezes binárias e o livre caminho médio é muito maior do que o tamanho típico de uma partícula do gás.

Os gases diluídos obedecem à equação de estado [67], que em termos da densidade numérica n e da temperatura T é escrita na forma

$$p = nk_B T, \quad (2.1)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann. A equação (2.1) é válida para gases à pressões p iguais ou menores do que a pressão atmosférica [67]. Para a pressão atmosférica, valores típicos do livre caminho médio são da ordem de 10^{-7} m, enquanto o tamanho atômico é da ordem de 10^{-10} m.

O movimento de uma partícula de uma espécie i em uma mistura de gases monoatômicos é descrito através das suas coordenadas espaciais \mathbf{r} e das suas coordenadas de velocidade \mathbf{c}_i [34]. Considerando-se o espaço em seis dimensões formado pelas coordenadas \mathbf{r} e \mathbf{c}_i , o número esperado de partículas da espécie i no elemento de volume $d^3r d^3c_i$ próximo ao ponto $(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i)$ no instante t é representado por d^6N_i . A função de distribuição de velocidade para partículas da espécie i é então definida como

[34, 67]

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) = \frac{d^6 N_i}{d^3 r d^3 c_i}. \quad (2.2)$$

Uma vez conhecida a função de distribuição, as propriedades macroscópicas do gás podem ser definidas. A densidade numérica é o número de partículas por unidade de volume na posição \mathbf{r} e no instante de tempo t [34],

$$n_i(r, t) = \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) d^3 c_i. \quad (2.3)$$

Em uma mistura binária, a densidade numérica é dada pela soma das densidades de cada gás

$$n = n_1 + n_2, \quad (2.4)$$

e a densidade de massa da mistura ρ está relacionada a n através das massas

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = n_1 m_1 + n_2 m_2, \quad (2.5)$$

ρ e n são funções da posição em um escoamento estacionário, e m_1 e m_2 são as massas das partículas das espécies que compõem a mistura. A fração molar do gás da espécie 1, cuja massa molecular é igual a m_1 , é dada por

$$C = \frac{n_1}{n}, \quad (2.6)$$

e, portanto, a fração molar da outra espécie na mistura, com massa m_2 , é $(1 - C)$.

O valor médio $\overline{\phi_i}$ de uma função ϕ_i das velocidades moleculares para moléculas da espécie i é definido como [34]

$$\overline{\phi_i} = \frac{1}{n_i} \int f_i \phi_i d^3 c_i, \quad (2.7)$$

e o valor médio de ϕ para a mistura binária é [34]

$$\overline{\phi} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^2 n_i \overline{\phi_i} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^2 \int f_i \phi_i d^3 c_i. \quad (2.8)$$

A velocidade molecular média \overline{c} é dada por

$$n \overline{c} = \sum_{i=1}^2 n_i \overline{c_i} = \sum_{i=1}^2 \int f_i c_i d^3 c_i, \quad (2.9)$$

\bar{c}_i é a velocidade molecular média de cada espécie da mistura. Para um gás único, a equação (2.9) é a própria velocidade hidrodinâmica $\mathbf{u} = \bar{\mathbf{c}}$, no entanto, em uma mistura binária a velocidade hidrodinâmica \mathbf{u} é dada por [34]

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{i=1}^2 \rho_i \bar{\mathbf{c}}_i = \rho_1 \bar{\mathbf{c}}_1 + \rho_2 \bar{\mathbf{c}}_2. \quad (2.10)$$

Em uma mistura de gases, como as velocidades moleculares médias de cada espécie \bar{c}_i são diferentes da velocidade hidrodinâmica \mathbf{u} e da velocidade molecular média \bar{c} , ocorre o fenômeno da difusão (movimento de uma espécie em relação a outra). A velocidade de difusão de cada espécie i em relação a \mathbf{u} é

$$\mathbf{V}_i = \bar{\mathbf{c}}_i - \mathbf{u}, \quad i = 1, 2. \quad (2.11)$$

A velocidade de uma partícula da espécie i em um referencial que se move com a velocidade do escoamento \mathbf{u} é chamada de velocidade peculiar e é definida como

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{c}_i - \mathbf{u}. \quad (2.12)$$

Quando o gás está fora do equilíbrio ocorrem gradientes de densidade, velocidade e temperatura no sistema, que resultam em transportes de massa, momentum e energia cinética através do gás. O fluxo de uma determinada quantidade é definido como a média do produto desta quantidade com a velocidade peculiar [67]. O fluxo de momentum na mistura é dado pelo tensor de ordem dois, chamado de tensor pressão \mathbf{P} [34],

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^2 n_i m_i \overline{\mathbf{v}_i \mathbf{v}_i}. \quad (2.13)$$

O tensor \mathbf{P} possui nove elementos sendo os diagonais chamados de pressões normais, P_{xx} , P_{yy} e P_{zz} . A pressão hidrostática local p é definida como a média nas três direções x , y e z [67],

$$p = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}). \quad (2.14)$$

Utilizando-se (2.13), as pressões normais são escritas como

$$P_{xx} = \sum_{i=1}^2 n_i m_i \overline{v_{xi}^2}, \quad P_{yy} = \sum_{i=1}^2 n_i m_i \overline{v_{yi}^2}, \quad P_{zz} = \sum_{i=1}^2 n_i m_i \overline{v_{zi}^2}. \quad (2.15)$$

O vetor fluxo de calor \mathbf{q} , que representa o transporte de energia devido à agitação térmica é dado por [34]

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} n_i m_i \overline{v_i^2} \mathbf{v}_i. \quad (2.16)$$

Em teoria cinética dos gases, a temperatura T de um gás monoatômico é definida através da equação

$$\rho e = \frac{3}{2} n k_B T, \quad (2.17)$$

na qual e é a energia interna por unidade de massa devida à agitação térmica [34],

$$\rho e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 m_i n_i \overline{v_i^2}. \quad (2.18)$$

Resolvendo-se (2.17) e (2.18) para a temperatura da mistura T , obtém-se

$$T = \frac{1}{3n k_B} \sum_{i=1}^2 n_i m_i \overline{v_i^2}. \quad (2.19)$$

Usando-se (2.6) em (2.19), pode-se escrever a temperatura total de uma mistura binária como

$$T = C T_1 + (1 - C) T_2, \quad (2.20)$$

com

$$T_i = \frac{m_i \overline{v_i^2}}{3k_B}, \quad i = 1, 2. \quad (2.21)$$

Pode-se também definir a temperatura de cada espécie para cada coordenada espacial [27],

$$T_{xi} = \frac{m_i \overline{v_{xi}^2}}{k_B}, \quad T_{yi} = \frac{m_i \overline{v_{yi}^2}}{k_B}, \quad T_{zi} = \frac{m_i \overline{v_{zi}^2}}{k_B}, \quad i = 1, 2. \quad (2.22)$$

No caso de um escoamento que se desloca na direção do eixo x , a temperatura T_x é chamada de temperatura paralela, enquanto a soma $T_y + T_z$ é chamada de temperatura normal T_n . Utilizando-se (2.15) e (2.22), pode-se mostrar que as pressões normais estão relacionadas às componentes da temperatura de acordo com

$$P_{xx} = \sum_{i=1}^2 n_i k_B T_{xi}, \quad P_{yy} = \sum_{i=1}^2 n_i k_B T_{yi}, \quad P_{zz} = \sum_{i=1}^2 n_i k_B T_{zi}. \quad (2.23)$$

2.2 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES

A teoria cinética supõe o conhecimento das funções de distribuição de velocidade, dos processos de colisão e dos potenciais intermoleculares. A função de distribuição de velocidades (2.2) impõe pelo menos duas suposições, a de que existe um grande número de partículas e a ausência de correlação entre elas, ou seja, as partículas movem-se independentemente umas das outras na maior parte do tempo, interagindo por um tempo muito curto [34, 65–67]. Para um gás em equilíbrio a uma temperatura T , a função de distribuição de velocidades é dada pela distribuição Maxwelliana

$$f_i^M(\mathbf{c}_i) = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} \right), \quad (2.24)$$

como apresentado em [65, 68–70, 70].

Quando um gás está fora do equilíbrio, a evolução da sua função de distribuição no espaço de fase é descrita pela equação de Boltzmann. A equação de Boltzmann na ausência de forças externas é dada por [27, 34, 65–68, 70]

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla_r \right) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) = Q(f_i, \mathbf{c}_i). \quad (2.25)$$

O termo $Q(f_i, \mathbf{c}_i)$ é chamado de integral de colisões, que expressa a taxa de variação temporal da função de distribuição devido às colisões moleculares. A integral de colisões contém o potencial de interação intermolecular e está relacionada a natureza das colisões binárias. No equilíbrio, a única função f_i que satisfaz a equação de Boltzmann é a distribuição Maxwelliana $f_i^M(\mathbf{c}_i)$. No entanto, em geral, a equação de Boltzmann não é passível de solução exata e deve, portanto, ser resolvida através de métodos de aproximação, como o método de Chapman e Enskog [70] e os métodos das equações modelo, como a equação BGK [71] e o modelo S [72].

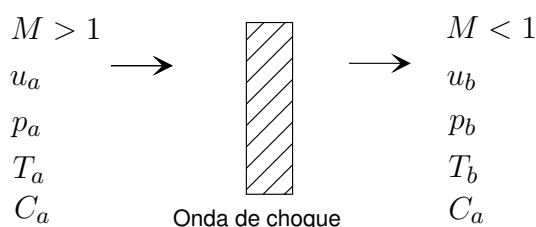
Além dos métodos aproximados de solução analítica da equação de Boltzmann, existem os métodos que buscam simular os fenômenos físicos diretamente, que surgiram como alternativa para se estudar fenômenos em gases diluídos fora do equilíbrio e consideram as mesmas suposições da equação de Boltzmann. Dentre esses métodos está a simulação direta de Monte Carlo, utilizada nesta Tese e descrita em detalhes no capítulo 4.

2.3 ONDAS DE CHOQUE PLANAS

Uma onda de choque normal ou plana é aquela que é perpendicular à direção de propagação do escoamento. As ondas de choque planas pertencem à classe dos escoamentos unidimensionais, nos quais as propriedades termodinâmicas do gás variam em função de apenas uma coordenada espacial.

A FIGURA 1 representa uma onda de choque plana em um sistema de referência vinculado à onda, ou seja, em um referencial no qual a onda de choque está em repouso. Neste sistema de referência, o processo de transformação das propriedades termodinâmicas através da onda de choque é estacionário e independente do tempo. Antes da onda de choque, na região representada pelo índice a , um escoamento uniforme desloca-se com velocidade supersônica u_a para a direita e, ao atingir o gás em equilíbrio na região representada pelo índice b , comprime-o fazendo com que adquira uma velocidade subsônica no mesmo sentido. Assume-se que o escoamento é adiabático e que antes e depois da onda de choque o gás está em equilíbrio termodinâmico. A velocidade, pressão, temperatura, densidade numérica e composição química do gás em equilíbrio antes da onda de choque são dadas por u_a , p_a , T_a , n_a e C_a , respectivamente. Depois da onda de choque o gás sofreu uma transição para outro estado no qual suas propriedades termodinâmicas são dadas por u_b , p_b , T_b , n_b e C_b . Como a composição química antes e depois da onda de choque é a mesma, $C_b = C_a$. A onda de choque plana provoca um aumento na pressão p_b , temperatura T_b e densidade n_b do gás.

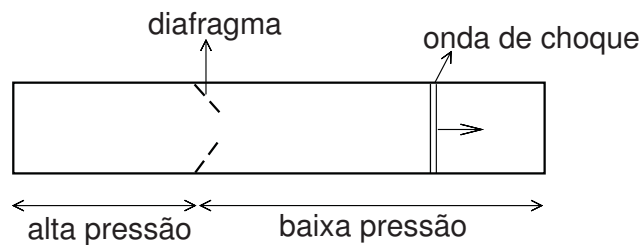
FIGURA 1 – DIAGRAMA DE UMA ONDA DE CHOQUE PLANA, NO REFERENCIAL DA ONDA



Ondas de choque podem ser obtidas em laboratório através de diferentes métodos, como em tubos de choque, explosões e descargas elétricas [13]. Os tubos de choque são utilizados para se obter altas temperaturas e para o estudo das pro-

priedades físico-química dos gases. O tubo de choque consiste de um cilindro com seção transversal constante, separado em duas partes por um diafragma, conforme esquema da FIGURA 2. As duas seções do tubo podem conter o mesmo gás ou gases diferentes, conforme a finalidade do estudo. Uma das seções do tubo (à esquerda na figura) tem a pressão elevada gradualmente até que ocorra a ruptura do diafragma. As pressões podem atingir de dezenas a centenas atmosferas na seção de alta pressão do tubo, enquanto na seção de baixa pressão ela é igual ou menor do que a pressão atmosférica [13]. Quando o diafragma se rompe, uma onda de choque se propaga imediatamente através do tubo de baixa pressão, comprimindo o gás nesta região.

FIGURA 2 – TUBO DE CHOQUE.



Ondas de choque são também estudadas em laboratório através dos discos de Mach. O disco de Mach é o fenômeno que ocorre em um escoamento supersônico na saída de um bocal, ao encontrar um gás inicialmente em equilíbrio e a uma pressão diferente, como nos gases de escape de aviões e veículos espaciais. Em laboratório, os discos de Mach são utilizados para se estudar ondas de choque em repouso, uma vez que sua estrutura se forma próximo à saída do bocal e permanece nesta posição enquanto o escoamento supersônico for mantido.

Pequenas perturbações se propagam no gás à velocidade do som S . Se o meio for um gás ideal, a velocidade do som no escoamento supersônico é dada pela expressão [73]

$$S = \sqrt{\frac{\gamma k_B T_a}{m_a}}, \quad (2.26)$$

na qual $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos à pressão c_p e volume c_v constantes e m_a é a massa média da mistura em equilíbrio antes da onda de choque, dada por

$$m_a = C_a m_1 + (1 - C_a) m_2. \quad (2.27)$$

C_a é a fração molar do gás leve na mistura em equilíbrio no escoamento antes da onda de choque,

$$C_a = \frac{n_{1a}}{n_a}, \quad (2.28)$$

n_{1a} é a densidade numérica do gás mais leve antes da onda de choque (espécie 1) e n_a é a densidade numérica total da mistura, dada por (2.4). Para gases monoatômicos, considera-se neste trabalho que o fator γ é constante e igual a 5/3. No caso do gás único, a fração molar do gás leve C_a é igual a 0 ou 1.

O meio gasoso é dito incompressível se a velocidade de propagação das perturbações for muito menor do que a velocidade do som naquele meio. No entanto, perturbações com velocidades comparáveis ou maiores do que a velocidade do som causam mudanças no meio que são mais intensas conforme a velocidade aumenta. O número de Mach M é a razão entre a velocidade de propagação da perturbação u e a velocidade do som S e é usado para definir o regime do escoamento

$$M = \frac{u}{S}. \quad (2.29)$$

O escoamento é dito transônico quando $M \approx 1$, supersônico quando $1 < M < 5$ e hipersônico quando $M \geq 5$ [73]. Esta classificação não é definitiva e pode variar de acordo com a fonte de referência. Neste trabalho, todo o escoamento com $M > 1$ será chamado de supersônico.

Através de uma onda de choque, a massa, o momentum e a energia são conservados. As equações de conservação para a mistura gasosa são [67]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_r \cdot \rho \mathbf{u} = 0, \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla_r \cdot (\mathbf{P} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = 0, \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{u^2}{2} + e \right) \right] + \nabla_r \cdot \left[\mathbf{q} + \rho \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + e \right) + \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} \right] = 0, \quad (2.32)$$

na qual ∇_r é o operador nabla, cujas componentes são

$$\nabla_r = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2.33)$$

e i, j, k são os vetores unitários das coordenadas retangulares x, y e z , respectivamente. O produto escalar do operador nabla com $\rho \mathbf{u}$ é o operador

$$\nabla_r \cdot \rho \mathbf{u} = \frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z}. \quad (2.34)$$

Para o caso de uma mistura binária, a conservação da massa pode também ser escrita para cada espécie i que compõe a mistura [34]

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla_r \cdot \rho_i \bar{\mathbf{c}}_i, \quad i = 1, 2. \quad (2.35)$$

Para um escoamento estacionário unidimensional, as equações (2.30), (2.31) e (2.32) são reescritas como

$$\frac{d}{dx} (nm u) = 0, \quad (2.36)$$

$$\frac{d}{dx} (P_{xx} + \rho u^2) = 0, \quad (2.37)$$

$$\frac{d}{dx} \left[q + \frac{u}{2} (\rho u^2 + 3p) + u P_{xx} \right] = 0, \quad (2.38)$$

nas quais foram utilizadas as equações (2.17) e (2.1). Para cada espécie em uma mistura é válida também a relação

$$\frac{d}{dx} (n_i m_i \bar{c}_i) = 0, \quad (2.39)$$

obtida da equação (2.35).

2.3.1 Condições de contorno

Antes e depois da onda de choque, onde o gás está em equilíbrio termodinâmico, regiões estas representadas pela condição $x \rightarrow \pm\infty$, tem-se que as pressões normais P_{xx} , P_{yy} e P_{zz} são iguais entre si:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} P_{xx}(x) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} P_{yy}(x) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} P_{zz}(x) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} p(x). \quad (2.40)$$

Nas equações (2.40), p é a pressão local, dada pela equação (2.14). Além disso, o fluxo de calor q é nulo no gás em equilíbrio

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} q(x) = 0. \quad (2.41)$$

Portanto, considerando-se as condições (2.40) e (2.41) nas equações de conservação (2.36)-(2.38), obtém-se as relações entre as propriedades do gás antes e depois da onda de choque

$$n_a u_a = n_b u_b, \quad (2.42)$$

$$p_a + \rho_a u_a^2 = p_b + \rho_b u_b^2, \quad (2.43)$$

$$\frac{u_a}{2} (\rho_a u_a^2 + 5p_a) = \frac{u_b}{2} (\rho_b u_b^2 + 5p_b). \quad (2.44)$$

Através da equação (2.39), obtém-se a conservação da massa para cada espécie do gás

$$n_{ia} \overline{C_{ia}} = n_{ib} \overline{C_{ib}}. \quad (2.45)$$

Pode-se escrever as equações de conservação para o gás em equilíbrio através de uma onda de choque plana em termos do número de Mach do escoamento antes da onda de choque Ma , definido como

$$Ma = \frac{u_a}{S}. \quad (2.46)$$

Através da manipulação das equações de conservação (2.42)-(2.44) e utilizando-se (2.1), (2.46) e $\gamma = 5/3$, é possível escrever as condições de contorno para o problema de ondas de choque planas como [58, 73, 74]

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{(5Ma^2 - 1)(Ma^2 + 3)}{16Ma^2}, \quad (2.47)$$

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{4Ma^2}{Ma^2 + 3}, \quad (2.48)$$

para um gás único, e

$$\frac{n_{1b}}{n_{1a}} = \frac{n_{2b}}{n_{2a}} = \frac{4Ma^2}{Ma^2 + 3}, \quad (2.49)$$

para a mistura binária. As equações (2.47) a (2.49) são chamadas de equações de Rankine-Hugoniot, e fornecem as relações entre as propriedades termodinâmicas do gás em equilíbrio antes e depois de uma onda de choque plana.

Para um número de Mach igual a 10, as relações de Rankine-Hugoniot fornecem a razão $T_b/T_a \approx 32$. Portanto, para uma temperatura $T_a = 300$ K antes da onda de

choque, a temperatura do gás comprimido será de $T_b = 9,60 \times 10^3$ K. Durante o processo de colisões intermoleculares, as partículas do gás se espalham por um amplo espectro de energias. Uma partícula pode ser ionizada ao sofrer colisões com energias suficientemente altas [75], que podem acontecer durante a formação da onda de choque. De acordo com a TABELA 1, para um escoamento a $T_a = 300$ K, as temperaturas de ionização dos gases estudados são muito superiores a T_b e a fração esperada de partículas ionizadas no gás pode ser desprezada. Para temperaturas do escoamento antes da onda de choque superiores a 300 K, os valores apresentados na TABELA 1 foram observados de modo que a ionização do gás pudesse sempre ser desprezada.

TABELA 1 – TEMPERATURAS DE IONIZAÇÃO E_i/k_B

Gás	E_i/k_B (K)
He	$2,85 \times 10^5$
Ne	$2,50 \times 10^5$
Ar	$1,83 \times 10^5$
Kr	$1,62 \times 10^5$
Xe	$1,41 \times 10^5$

FONTE: [76–80]

2.3.2 Estrutura das ondas de choque

A estrutura da onda de choque compreende a região do gás onde ele se encontra fora do equilíbrio. Nesta região de transição, a densidade, pressão e temperatura mudam rapidamente. O tempo necessário para o gás sujeito a uma onda de choque passar de um estado inicial a um estado final é muito curto, da ordem do livre tempo médio entre colisões intermoleculares sucessivas. A distância na qual estas mudanças ocorrem, chamada de espessura das ondas de choque L , é da ordem do livre caminho equivalente ℓ , que é a distância média percorrida por uma partícula entre duas colisões sucessivas. O livre caminho equivalente é definido em termos das propriedades do escoamento antes da onda de choque através da equação [67]

$$\ell = \frac{\mu_a v_a}{p_a}, \quad v_a = \sqrt{\frac{2k_B T_a}{m_a}}, \quad (2.50)$$

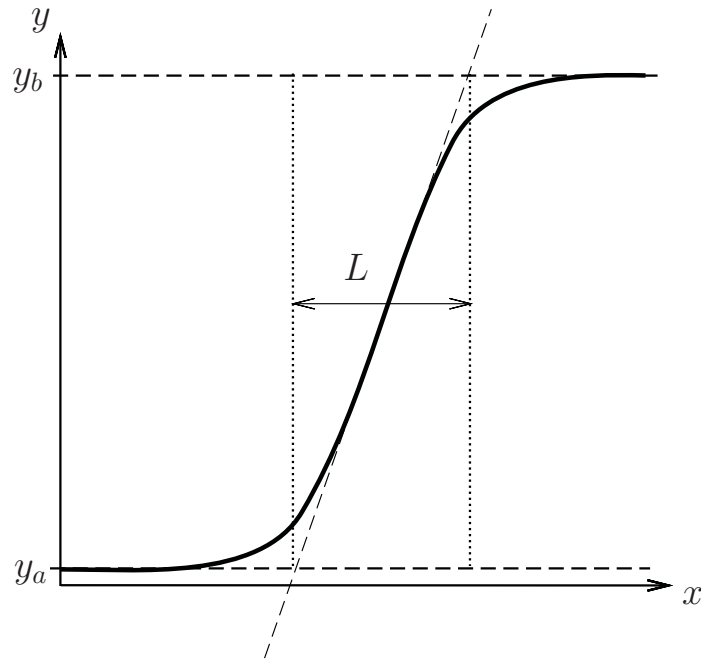
onde μ_a é a viscosidade da mistura à temperatura T_a e fração molar C_a , v_a é a velocidade molecular característica e m_a a massa média dada por (2.27). A opção pelo uso do livre caminho equivalente ℓ ao invés do livre caminho médio usual se deve ao fato deste último apresentar uma dependência com a seção de choque total da colisão, como demonstrado por Bird [27], Ferziger e Kaper [34], entre outros. No uso de potenciais arbitrários como o *ab initio* e colisões clássicas, há a necessidade de se limitar a ação do potencial (*cut-off*) impondo uma distância limite no qual as partículas interagem. Essa imposição tornaria o livre caminho médio dependente da escolha deste parâmetro, o que não é desejável, uma vez que as grandezas macroscópicas obtidas através da descrição microscópica não devem depender desta escolha [67].

As propriedades termodinâmicas do gás variam de forma contínua com a distância através de uma onda de choque, formando sua estrutura interna, cuja forma pode ser representada pela FIGURA 3. A formação da estrutura das ondas de choque está diretamente relacionada aos efeitos dissipativos, como a viscosidade e a condutividade térmica, que são características da estrutura molecular do gás. A viscosidade é responsável pela transferência de momentum e pela conversão da energia cinética do movimento hidrodinâmico em calor. A condutividade térmica é responsável pela transferência de energia mecânica devido à redistribuição da pressão do gás. Em uma mistura de gases, a presença dos gradientes termodinâmicos causam a redistribuição das concentrações dos componentes da mistura, de modo que, mesmo para uma mistura inicialmente homogênea, ocorre a separação das espécies [13]. O fenômeno da difusão, resultado da presença dos gradientes de concentração, densidade e temperatura, representa a transferência de massa de um dado componente da mistura e é uma das fontes de dissipação de energia mecânica. Como resultado, ele contribui para o aumento das espessuras das ondas de choque.

Para se caracterizar a taxa de variação de uma propriedade termodinâmica y de cada espécie i da mistura dentro da onda de choque define-se a máxima inclinação desta propriedade como

$$D_{iy} = \frac{\ell}{y_{ib} - y_{ia}} \left| \frac{dy_i}{dx} \right|_{max}, \quad i = 1, 2, \quad (2.51)$$

FIGURA 3 – PERFIL TÍPICO DE UMA PROPRIEDADE TERMODINÂMICA y EM UMA ONDA DE CHOQUE. L É A ESPESSURA DA ONDA



e para mistura como um todo ou para um gás único,

$$D_y = \frac{\ell}{y_b - y_a} \left| \frac{dy}{dx} \right|_{max}. \quad (2.52)$$

A espessura L da onda de choque é igual ao inverso da inclinação máxima, $L = \ell/D_y$. Na FIGURA 3 está representado o procedimento utilizado para se encontrar a espessura e a inclinação da onda de choque de uma propriedade y qualquer, cujo valor aumenta através da onda de choque, como é o caso da densidade e da temperatura.

2.4 COLISÕES INTERMOLECULARES

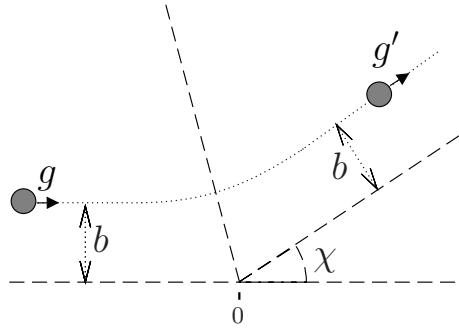
2.4.1 Colisões clássicas

A colisão entre duas partículas que interagem através de um potencial $U(r)$ que depende apenas da distância r entre seus centros pode ser tratada como um problema clássico de força central [34, 70]. Na FIGURA 4 está representada a dinâmica das colisões binárias no referencial de uma partícula de massa reduzida m_r dada por

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.53)$$

na qual m_1 e m_2 representam as massas das duas partículas envolvidas na colisão. A partícula de massa reduzida se aproxima de um centro espalhador fixo no ponto 0. A velocidade de aproximação g é igual à velocidade relativa $g = c_i - c_j$, onde c_i e c_j são as velocidades iniciais das partículas das espécies i e j , respectivamente, ou $g = c_i^* - c_i$ se as duas partículas são da mesma espécie i . A velocidade relativa após a colisão é representada pelo vetor $g' = c'_i - c'_j$ ou $g' = c_i^{*'} - c'_i$.

FIGURA 4 – ESQUEMA DE UMA COLISÃO BINÁRIA CLÁSSICA. g E g' SÃO AS VELOCIDADES RELATIVAS ANTES E DEPOIS DA COLISÃO, b É O PARÂMETRO DE IMPACTO E χ É O ÂNGULO DE DEFLEXÃO



O parâmetro de impacto b é igual à distância assintótica entre as trajetórias das partículas no referencial do centro de massa. O movimento relativo entre elas está confinado a um plano, chamado plano de colisão, que forma um ângulo ϵ com um plano de referência, especificando sua posição no espaço.

Se a colisão é elástica, o módulo da velocidade relativa não é alterado, ou seja,

$$g' = g, \quad (2.54)$$

apenas a direção do vetor é modificada. O ângulo χ entre g e g' é chamado de ângulo de deflexão e é função de g e b , sendo que sua forma depende da lei de interação molecular. O estado final das partículas após a colisão é determinado pelas suas velocidades iniciais e pelos ângulos χ e ϵ .

Para um feixe de partículas distribuídas uniformemente no espaço e movendo-se com a mesma velocidade g em relação a uma partícula alvo, o número de partículas do feixe espalhadas dentro do intervalo de ângulos $[\chi, \chi + d\chi]$ é proporcional a $\sigma_d(E, \chi) \sin \chi d\chi$, onde $\sigma_d(E, \chi)$ é a seção de choque diferencial, e o número de partí-

culas com parâmetro de impacto no intervalo $[b, b + db]$ é proporcional a b , logo, [67]

$$\sigma_d(E, \chi) \sin \chi d\chi = b db. \quad (2.55)$$

A seção de choque total é obtida através da integração de $\sigma_d(E, \chi)$ em todo o intervalo de variação do ângulo de deflexão

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\pi \sigma_d(E, \chi) \sin \chi d\chi. \quad (2.56)$$

Para um potencial arbitrário $U(r)$, a expressão para o ângulo χ obtida através da mecânica clássica é dada por [27, 34, 65, 70, 81]

$$\chi = \pi - 2 \int_0^{W_1} \left(1 - W^2 - \frac{U}{E} \right)^{-1/2} dW, \quad (2.57)$$

na qual $W = b/r$ e E é a energia cinética relativa,

$$E = \frac{m_r g^2}{2}. \quad (2.58)$$

O termo $W_1 = b/r_{min}$ em (2.57) é a raiz positiva da equação

$$1 - W^2 - \frac{U}{E} = 0, \quad (2.59)$$

e representa o inverso da distância adimensional de maior aproximação entre as partículas. As equações (2.57) e (2.59) podem ser resolvidas numericamente para determinados valores de b e E , como demonstram Sharipov e Bertoldo [82] para o potencial de Lennard-Jones.

As componentes da velocidade relativa após a colisão $\mathbf{g}' = (g'_x, g'_y, g'_z)$ são dadas por [67],

$$g'_x = g_x \cos \chi + \sqrt{g_y^2 + g_z^2} \sin \epsilon \sin \chi, \quad (2.60)$$

$$g'_y = g_y \cos \chi + \frac{g g_z \cos \epsilon - g_x g_y \sin \epsilon}{\sqrt{g_y^2 + g_z^2}} \sin \chi, \quad (2.61)$$

$$g'_z = g_z \cos \chi - \frac{g g_y \cos \epsilon + g_x g_z \sin \epsilon}{\sqrt{g_y^2 + g_z^2}} \sin \chi. \quad (2.62)$$

As velocidade finais das duas partículas interagentes são obtidas de [27]

$$\mathbf{c}'_1 = \frac{\mathbf{c}_1 + \mathbf{c}_2 + \mathbf{g}'_{12}}{2}, \quad (2.63)$$

$$c'_2 = \frac{c_1 + c_2 - g'_{12}}{2}, \quad (2.64)$$

para colisões entre espécies diferentes ($i \neq j$) e

$$c' = \frac{c^* + c + g'}{2}, \quad (2.65)$$

$$c^{*'} = \frac{c^* + c - g'}{2}, \quad (2.66)$$

para colisões entre partículas da mesma espécie ($i = j$).

2.4.2 Colisões quânticas

Em mecânica quântica, a cada partícula está associado um comprimento de onda de de Broglie λ_B dado por [83]

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}. \quad (2.67)$$

De acordo com a expressão (2.67), λ_B será maior para gases mais leves e temperaturas mais baixas. Efeitos quânticos são esperados quando o comprimento de onda de de Broglie for comparável à distância interatômica média $n^{1/3}$. O critério de validade da aproximação clássica é, portanto, [84]

$$n\lambda_B^3 \ll 1, \quad (2.68)$$

ou seja, a distância entre as partículas é tal que os efeitos em função do comportamento ondulatório da matéria não são significativos. Nas condições normais de temperatura e pressão, 273,15 K e 1 atm, para o He, a equação (2.67) fornece $n\lambda_B^3 = 6,0 \times 10^{-6}$, o que permite dizer que, nestas condições, de acordo com o critério (2.68), mesmo um gás leve como o He apresenta comportamento clássico. Para temperaturas acima dos pontos de ebulição (3,2 K para o ^3He e 4,2 K para o ^4He) esta condição também é verificada à pressão atmosférica. Para temperaturas mais baixas, no entanto, a pressão deve ser mantida baixa o suficiente para que o He continue na fase gasosa. A 1 K, o comprimento de onda de de Broglie do He é da ordem de 10^{-9} m. Assumindo-se uma incerteza de 0,5%, a pressão máxima permitida de modo a garantir a condição (2.68)

é $p_{\max} = 0,005k_B T / \lambda_B^3$, na qual (2.1) foi utilizada. Isso implica em pressões máximas de 68 Pa e 100 Pa à 1 K para o ^3He e o ^4He , respectivamente. Estas pressões são da ordem das pressões utilizadas em sistemas de vácuo, onde $p_{\max} \approx 100$ Pa [85]. Pressões dessa ordem e inferiores são também encontradas na atmosfera terrestre para distâncias superiores a 50 km da superfície, aproximadamente [50].

O movimento livre das partículas em um gás diluído, portanto, pode ser aproximado pela mecânica clássica (distribuição Maxwelliana), desde que a condição (2.68) seja observada. Neste trabalho, apenas as colisões intermoleculares são consideradas no âmbito da teoria quântica. Além disso, o fenômeno de condensação do He ocorre para pressões muito maiores, portanto, não é considerado [86].

Diferentemente da teoria clássica, em mecânica quântica não é possível determinar simultaneamente a posição e a velocidade de uma partícula. Obtém-se apenas a probabilidade do espalhamento estar em uma determinada direção χ . O sistema quântico formado por N partículas é descrito pela função de onda $\Psi(\mathbf{r}^N, t)$. Para se simular a interação entre duas partículas descritas pela função de onda Ψ , um procedimento similar ao que foi feito para colisões binárias clássicas foi adotado, no qual o problema de dois corpos é reduzido a um problema de um corpo, utilizando-se o referencial do centro de massa. Nessa abordagem, representa-se o processo de colisão pelas funções de onda de uma partícula com massa reduzida m_r antes e depois da colisão. Nesse caso, a equação de Schrödinger independente do tempo para as duas partículas é [56]

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \Psi + U(r)\Psi = E\Psi, \quad (2.69)$$

na qual $U(r)$ é o potencial, E é a energia total no referencial do centro de massa, dada por (2.58) e $(\partial/\partial \mathbf{r} \cdot \partial/\partial \mathbf{r})$ é o Laplaciano.

A partícula que se aproxima do potencial espalhador é representada pela função de onda plana e^{ikz} na direção z , na qual $k = m_r g / \hbar$ é o número de onda. Espera-se que a função de onda total seja a soma desta função com uma função esférica e^{ikr}/r que representa as partículas espalhadas [56],

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx e^{ikz} + f(\chi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.70)$$

onde $f(\chi)$ contém a informação sobre a distribuição das partículas espalhadas, também chamada de amplitude de espalhamento [34, 56, 83].

De acordo com a teoria do espalhamento quântico [33, 34, 55, 56, 70], a seção de choque diferencial de partículas indistinguíveis com spin s é dada por

$$\sigma_d^{(B)}(g, \chi) = \frac{s}{2s+1} \sigma'(g, \chi) + \frac{s+1}{2s+1} \sigma''(g, \chi), \quad (2.71)$$

$$\sigma_d^{(F)}(g, \chi) = \frac{s+1}{2s+1} \sigma'(g, \chi) + \frac{s}{2s+1} \sigma''(g, \chi), \quad (2.72)$$

para férmions e bósons, respectivamente. Os termos σ' e σ'' são escritos através da velocidade g e do ângulo χ como

$$\sigma'(g, \chi) = \frac{2}{k^2} \left| \sum_{l=1,3,5,\dots}^{\infty} f_l(g, \chi) \right|^2, \quad (2.73)$$

$$\sigma''(g, \chi) = \frac{2}{k^2} \left| \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} f_l(g, \chi) \right|^2, \quad (2.74)$$

nos quais a única diferença é que σ' possui apenas l ímpares enquanto σ'' contém apenas l pares.

Se as partículas são indistinguíveis e obedecem à estatística de Bose-Einstein, a seção de choque total é calculada substituindo-se (2.71) em (2.56) [56]

$$\sigma_T^{(B)}(g) = \frac{s+1}{2s+1} \sigma_T''(g) + \frac{s}{2s+1} \sigma_T'(g), \quad (2.75)$$

e para aquelas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac, substituindo-se (2.72) em (2.56),

$$\sigma_T^{(F)}(g) = \frac{s+1}{2s+1} \sigma_T'(g) + \frac{s}{2s+1} \sigma_T''(g). \quad (2.76)$$

Da integração de (2.56) para $\sigma'(g, \chi)$ e $\sigma''(g, \chi)$, obtém-se

$$\sigma_T'(g) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l=1,3,5,\dots}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l, \quad (2.77)$$

$$\sigma_T''(g) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.78)$$

Se as partículas são distinguíveis, as seções de choque diferencial e total são dadas por [33, 34, 55, 56, 70]

$$\sigma_d(g, \chi) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} f_l(g, \chi) \right|^2, \quad (2.79)$$

$$\sigma_T(g) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.80)$$

Os gases são classificados como gases de bósons ou férmions de acordo com o número de spin do elemento mais abundante que o compõe. Férmions são partículas de spin semi-inteiro e bósons partículas de número de spin inteiro. Os gases que são estudados neste trabalho e seus respectivos números quânticos de spin são apresentados na TABELA 2. De acordo com a tabela, o ^3He é um gás de férmions, enquanto o ^4He , o Ne, o Ar e o Kr são considerados gases de bósons, devido à predominância de isótopos com número de spin inteiro. O Xe é composto por bósons e férmions com aproximadamente a mesma proporção. Neste trabalho, optou-se por utilizar a aproximação clássica nas colisões intermoleculares entre átomos de Xe, uma vez que, no espalhamento quântico, não seria possível modelar este gás considerando-o formado apenas por férmions ou por bósons.

2.5 POTENCIAL INTERMOLECULAR

Diferentes modelos de interação molecular são encontrados na literatura. Os modelos moleculares são estabelecidos a partir da definição da forma do potencial de interação entre as partículas. Os principais modelos utilizados no estudo das ondas de choque são os modelos da lei do inverso da potência e outros derivados dele como os modelos de esferas rígidas, esferas rígidas variáveis e esferas macias variáveis. Alguns modelos estão representados na FIGURA 5.

No modelo da lei do inverso da potência ou modelo de centros de repulsão, a força entre duas partículas é dada pela relação [65]

$$F \propto \frac{1}{r^\eta}, \quad (2.81)$$

onde $F = -dU/dr$ e U é o potencial de interação. Neste modelo, o potencial representa apenas as forças de repulsão entre as partículas. O potencial de esferas rígidas pode ser visto como um caso particular deste modelo quando $\eta = \infty$ [27]. Este modelo é

TABELA 2 – ISÓTOPOS, ABUNDÂNCIA E SPIN DOS GASES He, Ne, Ar, Kr E Xe

Gás	Isótopos	Abundância	Spin
He	³ He	0,000138%	1/2
	⁴ He	99,999862%	0
Ne	²⁰ Ne	90,48%	0
	²¹ Ne	0,27%	3/2
	²² Ne	9,25%	0
Ar	³⁶ Ar	0,337%	0
	³⁸ Ar	0,063%	0
	⁴⁰ Ar	99,600%	0
Kr	⁷⁸ Kr	0,35%	0
	⁸⁰ Kr	2,25%	0
	⁸² Kr	11,6%	0
	⁸³ Kr	11,5%	9/2
	⁸⁴ Kr	57,0%	0
	⁸⁶ Kr	17,3%	0
Xe	¹²⁸ Xe	1,91%	0
	¹²⁹ Xe	26,4%	1/2
	¹³⁰ Xe	4,1%	0
	¹³¹ Xe	21,2%	3/2
	¹³² Xe	26,9%	0
	¹³⁴ Xe	10,4%	0
	¹³⁶ Xe	8,9%	0

FONTE: Emsley (1995) [87]

representado pela equação

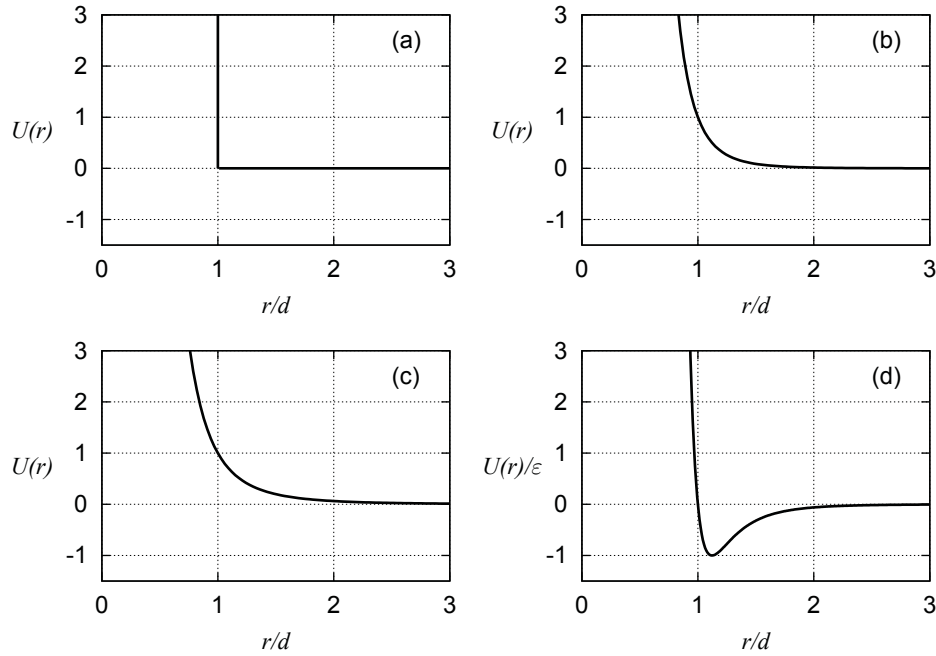
$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{quando } r < d, \\ 0, & \text{quando } r > d, \end{cases} \quad (2.82)$$

onde d é a distância média entre os centros das esferas. Por possuir um único parâmetro ajustável d , este é um modelo amplamente utilizado. O ângulo de espalhamento χ em uma colisão elástica é dado por [34, 83]

$$\chi = 2 \arccos \left(\frac{b}{d} \right). \quad (2.83)$$

No modelo de esferas rígidas a seção de choque total da colisão é dada por $\sigma_T = \pi d^2$ [83], ou seja, é independente da energia cinética do movimento relativo.

FIGURA 5 – MODELOS DE POTENCIAIS DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR: (a) POTENCIAL DE ESFERAS RÍGIDAS; (b) POTENCIAL DE CENTROS DE REPULSÃO ($\eta = 7$); (c) MODELO DE MAXWELL ($\eta = 5$); (d) POTENCIAL DE LENNARD-JONES



Como σ_T é independente de χ , o espalhamento é isotrópico, ou seja, todas as direções são igualmente prováveis. No entanto, a seção de choque das moléculas de gases reais varia com a velocidade relativa da colisão. A taxa na qual ocorre essa variação está diretamente relacionada com a mudança do coeficiente de viscosidade com a temperatura [27]. A relação entre viscosidade e temperatura para o modelo de esferas rígidas em primeira aproximação para gases monoatômicos através do método de Chapman-Enskog, como demonstra Woods [66], é dada por $\mu \propto \sqrt{T}$. Porém, este resultado não está de acordo com os resultados empíricos [88], que apontam que a viscosidade dos gases cresce com a temperatura a uma taxa maior do que a fornecida por este modelo.

Para tornar o potencial de esferas rígidas mais realista, Bird [27] propôs o modelo de esferas rígidas variáveis (VHS, abreviação em inglês para variable hard sphere), no qual o diâmetro das moléculas é considerado função da velocidade relativa $d \propto 1/g^{2\nu}$ e a seção de choque é função da energia cinética da colisão. Esta suposição foi incluída tão somente para melhorar a concordância do potencial de esferas rígidas

com os dados experimentais e não possui significado físico. A constante ν é apenas um parâmetro de ajuste obtido a partir de medidas experimentais de viscosidade. Como demonstrado por Bird [27], o coeficiente de viscosidade para este modelo em primeira aproximação para gases monoatômicos é dado pela relação $\mu \propto T^\omega$, onde $\omega = 1/2 + \nu$ é conhecido como o expoente da lei viscosidade-temperatura e seu valor é tabelado para cada gás.

Koura e Matsumoto (1991) [89] sugeriram uma outra adaptação ao modelo de esferas rígidas, chamado de modelo de esferas macias variáveis (VSS), no qual considera-se que o diâmetro das partículas é variável como no modelo VHS, porém o ângulo de espalhamento não é isotrópico, mas é dado pela equação

$$\chi = 2 \arccos \left[\left(\frac{b}{d} \right)^{1/\alpha} \right]. \quad (2.84)$$

Novamente, trata-se de uma adaptação do modelo de esferas rígidas aos dados experimentais, não havendo significado físico para o parâmetro α , que é ajustado de acordo com medidas experimentais de viscosidade e é tabelado para cada gás. A relação viscosidade-temperatura é a mesma do modelo VHS, $\mu \propto T^\omega$.

Outro caso particular do modelo de centros de repulsão ocorre quando $\eta = 5$ na equação (2.81). Neste caso, o modelo molecular é conhecido como modelo de Maxwell e as partículas que obedecem a este modelo são chamadas de partículas maxwellianas. A relação viscosidade-temperatura em primeira aproximação é dada por $\mu \propto T$.

Os modelos mencionados até este momento possuem apenas a representação da parte repulsiva do potencial, mas ignoram a força atrativa. O modelo de potencial mais conhecido que possui uma parte repulsiva e uma parte atrativa é o potencial de Lennard-Jones, dado pela equação

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.85)$$

Este potencial possui dois parâmetros ajustáveis: a profundidade ε do poço potencial e o diâmetro d das partículas, que são usualmente extraídos de medidas de viscosidade ou do coeficiente do virial.

Diferentemente dos potenciais empíricos discutidos até este momento, os potenciais *ab initio* são obtidos a partir da solução aproximada da equação de Schrö-

dingir independente do tempo, sem o uso de dados experimentais. Diferentes técnicas para calcular os potenciais *ab initio* são encontradas na literatura, para diferentes gases nobres e suas misturas [90–99]. As técnicas *ab initio* são utilizadas para calcular as energias potenciais de interação entre átomos do gás $U(r)$ para valores discretos da separação interatômica r . Os resultados numéricos são então interpolados por uma fórmula analítica. Em geral, eses potenciais são escritos na forma de dois termos principais, um termo repulsivo exponencial e um termo atrativo com uma função de amortecimento que é utilizada para evitar um comportamento não físico do potencial quando a distância internuclear tende a zero. Na revisão bibliográfica, seção 3.4, mais detalhes sobre a forma destes potenciais serão discutidos.

Para as misturas He-Ar estudadas neste trabalho, três tipos de interações devem ser considerados: as interações He-He, Ar-Ar e He-Ar. Para interações Ar-Ar, o potencial utilizado foi aquele calculado por Jäger et al. (2010) [100]. A fórmula de interpolação sugerida pelos autores é

$$\frac{U(r)}{k_B} = A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left(1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right), \quad (2.86)$$

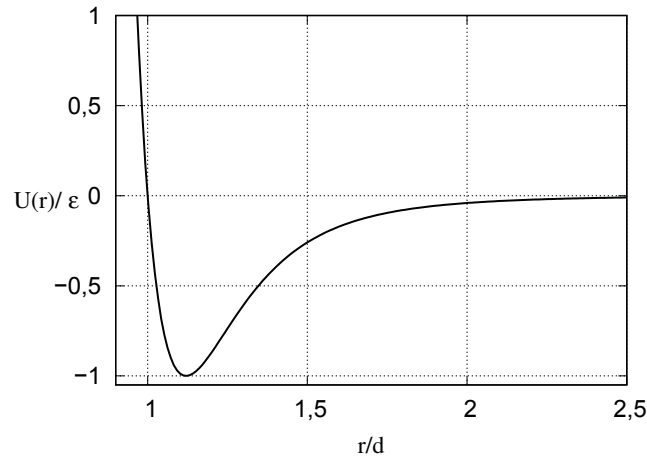
com os parâmetros dados pela TABELA 8 do ANEXO A. O potencial (2.86) está representado na FIGURA 6. O comportamento dos potenciais *ab initio* é muito similar ao do potencial de Lennard-Jones, FIGURA 4 (d). No entanto, o potencial *ab initio* da FIGURA 6 foi obtido via primeiros princípios, enquanto o potencial de Lennard-Jones exige a escolha de pelo menos dois parâmetros ajustáveis.

Para as interações He-He dentro da mistura binária, o potencial utilizado foi aquele obtido por Bich et al. (2007) [101]. A fórmula de interpolação utilizada pelos autores é

$$\begin{aligned} \frac{U(r)}{k_B} = & A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2} + d_1 \sin(d_2 r + d_3)) - \\ & \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right], \end{aligned} \quad (2.87)$$

com os parâmetros dados pela TABELA 9 do ANEXO A.

O potencial *ab initio* obtido por Cybulski e Toczyłowski (1999) [94] foi usado

FIGURA 6 – POTENCIAL *AB INITIO* DO Ar, EQUAÇÃO (2.86)

neste trabalho para simular as colisões entre He e Ar. O potencial é dado pela fórmula

$$\frac{U(r)}{k_B} = A \exp(-a_1 r + a_2 r^2) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left(1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right), \quad (2.88)$$

com os parâmetros da TABELA 10 do ANEXO A.

O potencial *ab initio* utilizado para simular as colisões entre átomos dos gases únicos ^3He e ^4He foi obtido por Przybytek et al. (2010) [102] e é dado por

$$U(r) = U_{tot}(r) + U_{ret}(r), \quad (2.89)$$

onde $U_{tot}(r)$ é dado pela fórmula de interpolação

$$U_{tot}(r) = e^{-ar} \sum_{i=0}^2 P_i r^i + e^{-br} \sum_{i=0}^1 Q_i r^i - \sum_{n=3}^{16} \left[1 - e^{\eta r} \sum_{k=0}^n \frac{(\eta r)^k}{k!} \right] \frac{C_n}{r^n} \quad (2.90)$$

e o termo $U_{ret}(r)$ é dado por

$$U_{ret}(r) = \frac{C_3}{r^3} + \frac{C_4}{r^4} + \left[1 - \frac{1 + \sum_{n=1}^5 A_n (\alpha r)^n}{1 + \sum_{n=1}^6 B_n (\alpha r)^n} \right] \frac{C_6^{BO}}{r^6}, \quad (2.91)$$

onde a constante de estrutura fina α é igual a $1/137,035999679$ de acordo com Cencek et al. [103]. Os valores numéricos dos coeficientes das equações (2.90) e (2.91) estão apresentados na TABELA 11 do ANEXO A.

Para colisões entre átomos de Ne foi utilizado o potencial desenvolvido por Hellmann et al. (2008) [104] e para colisões no Xe o potencial obtido por Hellmann et al. (2017) [105] que são dados pela expressão

$$U(r) = A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right], \quad (2.92)$$

com os coeficientes dados pela TABELA 12 para o Ne e pela TABELA 13 para o Xe do ANEXO A.

As colisões entre partículas de Kr foram calculados com o uso do potencial *ab initio* obtido por Jäger et al. (2016) [106] e dado pela fórmula de interpolação

$$U(r) = A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right], \quad (2.93)$$

com os parâmetros da TABELA 14 do ANEXO A.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VISÃO GERAL

Os fundamentos necessários para o estudo das condições de contorno das ondas de choque foram estabelecidos nos trabalhos de Rankine (1870) [107] e de Hugoniot (1889) [108, 109]. A partir do começo do século XX, a estrutura interna das ondas de choque tem sido amplamente estudada em gases únicos através de diferentes métodos, como em Gilbarg e Paolucci (1953) [110], Muckenfuss (1962) [16], Ohwada (1993) [17], Koura (1997) [111], Elizarova et al. (2005) [112], Norman et al. (2013) [113], Bird (2013) [114], Dodulad e Tcheremissine (2013) [14], Bruno et al. (2015) [19], Malkov (2015) [20] e Sharipov e Dias (2017) [28]. Diferentes técnicas experimentais também foram utilizadas para gases únicos como em Cowan e Hornig (1950) [115], Greene et al. (1951) [116], Linzer e Hornig (1963) [117], Robben e Talbot (1966) [118], Schmidt (1969) [119] e Alsmeyer (1976) [26]. A comparação dos resultados experimentais com resultados teóricos obtidos a partir do potencial de esferas rígidas mostrou que este potencial é adequado apenas para números de Mach próximos a 1 [14, 17, 112]. Para números de Mach maiores, os resultados apresentam grande divergência dos resultados experimentais. Este modelo, portanto, não é recomendável em problemas que envolvam grandes variações de temperatura, como no estudo da estrutura de ondas de choque. Além disso, a espessura da onda de choque é bastante sensível à espécie do gás utilizado e o potencial de esferas rígidas não discrimina a espécie do gás. Foi identificada também a necessidade do uso de métodos em teoria cinética dos gases, pois foi demonstrado que métodos de dinâmica dos meios contínuos falham em descrever corretamente a estrutura das ondas de choque [28, 112]. De fato, as hipóteses fundamentais da teoria hidrodinâmica incluem gradientes pequenos das propriedades termodinâmicas e um livre caminho médio pequeno em comparação à distância na qual ocorrem variações apreciáveis nas propriedades macroscópicas do gás [120]. Estas características são justamente o oposto do que ocorre em uma onda de choque.

Na prática, misturas gasosas são mais comuns do que gases únicos, tanto em ocorrências naturais quanto em laboratório. No entanto, dados sobre propriedades

e fenômenos em misturas gasosas ainda são escassos na literatura. De acordo com Sharipov [121], modelos matemáticos para misturas de gases são muito mais complicados, primeiramente porque envolvem mais parâmetros, que por sua vez dependem da composição química e das espécies que compõem a mistura. Em segundo lugar, além de forças típicas, como gradientes de pressão e temperatura, forças adicionais estão presentes em uma mistura, como o gradiente de fração molar. Em terceiro lugar, muitos fenômenos novos aparecem em uma mistura fora do equilíbrio, como a difusão térmica, barodifusão entre outros. Por estas razões, o esforço computacional para modelar misturas gasosas aumenta drasticamente em comparação aos gases únicos.

3.2 RESULTADOS TEÓRICOS

Ondas de choque em misturas foram investigadas teoricamente por meio de diferentes métodos. Entre os métodos teóricos utilizados estão as equações de Navier-Stokes por Sherman (1960) [24], Ruev e Fomin (1984) [122] e Myong (2018) [123]. Sherman [24] utilizou as equações de Navier-Stokes para números de Mach entre 1,34 e 4,84 em algumas misturas binárias de gases nobres. Ele encontrou resultados notadamente inconsistentes, mesmo não havendo dados experimentais disponíveis na época da publicação de seu trabalho. Para uma mistura de He-Ar com uma fração molar de He igual a 0,98 e Mach 2,05, Sherman [24] obteve uma curva de velocidade do Ar no qual este gás é acelerado dentro da onda de choque, em oposição ao comportamento esperado. Sherman [24] concluiu que as equações de Navier-Stokes não devem ser válidas para as condições estudadas. Neste trabalho, Sherman [24] também verificou que os perfis das propriedades termodinâmicas para misturas são bastante diferentes dos perfis para gases únicos e que as espessuras das ondas de choque são maiores do que aquelas para gases únicos. Ruev e Fomin [122] também encontraram dificuldades inerentes ao método ao obterem os perfis de velocidade dos componentes da mistura nas ondas de choque. Myong [123] encontrou uma discrepância significativa entre os resultados obtidos em primeira ordem de aproximação (equação de Navier-Stokes) e em segunda ordem para a espessura de ondas de choques e salientou a importância de se utilizar ordens de aproximação da equação de Boltzmann mais elevadas para

este problema.

Shavaliyev (1999) [124] e Galkin e Rusakov (2003) [125] utilizaram as equações da aproximação de Burnett do método de Chapman-Enskog para estudar a estrutura de ondas de choque. Galkin e Rusakov [125] compararam os resultados obtidos a partir das equações de Burnett, equações de Navier-Stokes e com o método DSMC, para números de Mach 5 e 11 e para as misturas Ne-Ar, He-Ar, He-Ne, e He-Xe. Eles verificaram que o uso das equações de Burnett leva a resultados muito mais próximos daqueles obtidos através do DSMC do que as equações de Navier-Stokes. No entanto, os resultados são fisicamente aceitáveis apenas quando a razão entre as massas dos gases é pequena, sendo inconsistentes na mistura He-Ar, onde esta razão é igual a 10.

Outras tentativas de abordar o problema através da mecânica dos meios contínuos foram utilizadas por Bisi et al. (2014) [126], Madjarecić e Simić (2013) [127] e Madjarecić et al. (2014) [128] através de modelos de multitemperaturas das equações hidrodinâmicas. Estes modelos desprezam a viscosidade e a condutividade térmica, e são aplicáveis apenas para números de Mach menores que 2.

Oberai (1966) [129] utilizou o método bimodal de Mott-Smith [130] para misturas binárias de gases monoatômicos, no qual cada componente do gás possui uma função de distribuição de velocidade bimodal. Neste modelo, uma solução aproximada da equação de Boltzmann na vizinhança de uma onda de choque é construída considerando-se a superposição de duas funções de distribuição Maxwellianas correspondentes à temperatura e velocidade macroscópica antes e depois da onda de choque [13]. Oberai utilizou as mesmas condições que Sherman [24] para partículas Maxwellianas para mostrar que nenhuma anomalia nos perfis de velocidade é observada utilizando-se uma abordagem baseada em teoria cinética.

Bird (1994) [27] utilizou o método DSMC para um número de Mach igual a 3,89 em uma mistura de 3% de Xe em He, de modo a comparar com os resultados experimentais de Gmurczyk et al. (1979) [131]. Os resultados experimentais apontavam para um perfil de densidade do He com uma mudança súbita de inclinação, que foi verificado por Bird [27]. Aplicando o modelo VSS, ele encontrou um fenômeno nos perfis de temperatura do Xe a que chamou de *overshoot*. Os perfis de temperatura deste gás apresentavam um valor máximo dentro da onda de choque superior ao

valor da temperatura do gás depois da onda de choque, antes de atingirem o equilíbrio. O *overshoot* observado no Xe foi de aproximadamente 10%. Este fenômeno foi posteriormente identificado experimentalmente e ocorre sempre no gás mais pesado, quando sua fração molar é muito pequena. É interessante notar que o *overshoot* de temperatura na estrutura das ondas de choque de gases monoatômicos não pode ser obtido a partir das equações de Navier-Stokes.

Wu e Lee (1971) [59] utilizaram métodos em teoria cinética baseados na equação modelo de Gross-Krook e Morse para a mistura Ar-Ne em igual proporção e para os números de Mach 1,5 e 2,07. Eles utilizaram potenciais do tipo centro de repulsão e consideraram a relação entre viscosidade e temperatura $\mu \propto T^\omega$, com $\omega = 0,5$ (esferas rígidas), 0,75 e 1 (modelo de Maxwell). Para $Ma = 1,5$ eles encontraram que as espessuras das ondas de choque baseadas na medida da máxima inclinação dos perfis de densidade numérica são 20% e 30% maiores do que nos gases únicos para o Ar e o Ne, respectivamente. Ao analisar os potenciais modelo utilizados, eles verificaram uma forte dependência da estrutura das ondas de choque com a escolha do parâmetro ω e que essa dependência aumentava com o aumento do número de Mach.

Abe e Oguchi (1974) [132] utilizaram a equação modelo proposta por Morse [133] para estudar o fenômeno de *overshoot* observado por Bird [27], utilizando uma mistura de He e Ar com as frações molares de Ar 0,115, 0,247 e 0,44 e um número de Mach de aproximadamente 1,6. Utilizando as mesmas condições do experimento de Harnett e Muntz (1972) [61] e o modelo de Maxwell para o potencial de repulsão, eles obtiveram resultados dentro da incerteza experimental e não encontraram *overshoot* na temperatura do Ar. No entanto, para um número de Mach igual a 1,6 e uma fração molar de Ar igual a 0,01, Abe e Oguchi [132] puderam verificar um *overshoot* na temperatura do Ar de aproximadamente 14%. Neste mesmo artigo, testaram o caso $Ma = 3$ e uma fração molar de Ar igual a 0,1 e verificaram um *overshoot* de 7%. Os autores concluem que o *overshoot* ocorre apenas para uma fração molar pequena do gás mais pesado e que ele aumenta com o número de Mach e com a fração molar do gás leve.

Elizarova et al. (2001) [63] utilizaram o modelo cinético de Gross-Krook e Morse com o potencial VHS para estudar ondas de choque na mistura de 3% de Xe em He com número de Mach igual a 3,89. Eles encontraram aproximadamente o mesmo

overshoot na temperatura do Xe obtido por Bird [27] através do método DSMC, mas a comparação entre os resultados do modelo cinético utilizado e do método DSMC é apenas qualitativa, apresentando perfis muito diferentes daqueles obtidos por Bird [27]. Comparações com resultados experimentais de Gmurczyk et al. [131] mostraram que a espessura das ondas de choque é um parâmetro muito sensível e discrepâncias de até 40% dos valores experimentais foram encontradas.

A equação de Boltzmann foi resolvida na sua forma exata através do método de diferenças finitas para números de Mach 1, 5, 2 e 3 por Kosuge e al. (2001) [15] e Raines (2002) [134] e pelo método de velocidades discretas para Mach 3 por Josyula et al. (2011) [135]. Nestes trabalhos, o potencial de esferas rígidas foi utilizado para diferentes razões entre massas e entre os diâmetros moleculares e para várias frações molares dos gases. Os resultados desses artigos apresentam grande concordância entre si. Raines [134] e Josyula et al. [135] encontraram os *overshoots* na temperatura paralela T_x em ambos os gases da mistura quando a razão entre as massas é de 0,5. Ao aumentar a disparidade entre as massas, utilizando uma razão de 0,25, Josyula et al. [135] não observaram mais *overshoot* na temperatura paralela do gás leve. Também foi observado o estreitamento do perfil de temperatura total com o aumento da concentração do gás leve. Nos perfis de temperatura total de cada espécie T_i , o *overshoot* só foi observado na espécie mais pesada. Em Raines [134] e Kosuge et al. [15] o *overshoot* de temperatura do gás pesado foi detectado para uma fração molar do gás leve a partir de 0,9. Eles observaram que o *overshoot* é maior quando há maior disparidade entre as massas. Os perfis de temperatura para $Ma = 1,58$ em uma mistura cuja razão entre massas corresponde a He e Ar e fração molar de Ar igual a 0,11 foram obtidos por Raines [134] para comparar com os perfis experimentais de Harnett e Muntz [61]. A comparação entre os perfis mostra que o potencial de esferas rígidas pode concordar qualitativamente com o experimento para um número de Mach pequeno como era esperado, mas ainda assim não é o potencial adequado para tratar este problema.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Experimentos com ondas de choque normais em misturas gasosas foram descritos em Andersen e Hornig [136], Rothe [137], Center [60] e Harnett e Muntz [61]. Uma breve descrição destes trabalhos será apresentada, porém não é objetivo desta Tese discutir as técnicas experimentais. É preciso salientar que as ondas de choque obtidas experimentalmente são apenas aproximadamente planas e, em geral, a espessura a que se referem os trabalhos experimentais é a espessura dos discos de Mach formados próximos a orifícios ou bocais através do qual um gás em alta velocidade escoar. Essa situação é, portanto, bastante diferente das ondas de choque planas simuladas neste trabalho. Por isso, comparações com resultados experimentais são apenas qualitativas.

Andersen e Hornig (1961) [136] investigaram a estrutura de ondas de choque na mistura He-Ar através da técnica de refletividade da luz. Esta técnica é utilizada em tubos de choque nos quais a onda de choque é produzida através da ruptura de um diafragma, ocasionada pelo aumento da pressão em uma das seções do tubo. Neste método, de acordo com Cowan e Hornig [115], é preferível que a onda de choque esteja em movimento, pois é mais fácil distinguir a luz refletida pela onda de choque da luz espalhada. Andersen e Hornig [136] utilizaram misturas com 5% e 40% de He (com uma incerteza de $\pm 1\%$ na composição) para os números de Mach 1,23 e 1,55. Para calcular a espessura das ondas de choque, foram utilizadas as soluções das equações de Navier-Stokes obtidas por Sherman [24], nas quais considera-se o fenômeno da difusão e as soluções obtidas por Gilbarg e Paolucci [110], nas quais despreza-se este fenômeno. Na mistura com 5% de He e $Ma = 1,23$, não houve divergência entre experimento e teoria para ambos os métodos. Uma divergência de 20% em relação ao método de Sherman [24] foi observada para $Ma = 1,55$. Para uma mistura com 40% de He e $Ma = 1,23$, os autores encontraram uma divergência de 36% quando a difusão é desconsiderada e de 18% quando ela é considerada. Para $Ma = 1,55$ as divergências foram de 43% e 13% sem e com difusão, respectivamente. Como conclusão, Andersen e Hornig [136] afirmam que a difusão tem pouca influência na estrutura de ondas de choque quando a fração molar de He é pequena e que a sua influência é significativa

para uma mistura com concentração maior de He, aumentando a espessura da onda de choque em aproximadamente 70%.

Rothe (1966) [137] utilizou a técnica de excitação por um feixe de elétrons para estudar ondas de choque em misturas de He e Ar, produzidas em frente a um bocal devido à passagem de um feixe supersônico (disco de Mach). As misturas estudadas continham 49%, 11% e 1% de Ar e números de Mach de aproximadamente 9. De acordo com Rothe [137], este método é preferível para estudar misturas gasosas porque o fenômeno de separação das espécies de gás observado em experimentos anteriores se deve em grande parte à interação do gás com o tubo de choque. A temperatura do gás antes do orifício é mantida a 300 K. Rothe [137] indica uma incerteza de 1% nas densidades obtidas experimentalmente. Ele encontrou que o He é sempre comprimido à frente do Ar, ou seja, começa a desviar do valor de equilíbrio antes, resultando em um aumento na concentração de He dentro da onda de choque. As espessuras das ondas de choque calculadas através deste método correspondem às espessuras dos discos de Mach formados em frente ao bocal. Comparações com métodos teóricos são apenas qualitativas tendo em vista que, como o próprio autor menciona, as ondas de choque obtidas experimentalmente apresentam raios de curvatura entre 10 e 20 cm e, especialmente no que se refere às suas espessuras, é difícil obter resultados relevantes, pois a estrutura das ondas de choque obtidas experimentalmente diferem radicalmente daquelas para choques unidimensionais. Para um número de Mach 9 e uma fração molar aproximadamente igual a 0,5, ele encontrou que a espessura da onda de choque deve ser um pouco maior do que 2 vezes a espessura para o gás único, seja He ou Ar.

Center (1967) [60] utilizou o método de fluorescência de um feixe de elétrons em misturas He-Ar com as frações molares de Ar de 0,011 a 0,87 e números de Mach de aproximadamente 2. Neste método, uma onda de choque imóvel é produzida em frente a um bocal pela passagem de um feixe supersônico. Center [60] observou que o He é sempre comprimido antes do Ar em todos os casos estudados. Ele não observou nenhuma aceleração do Ar dentro da onda de choque como previam os resultados de Sherman [24], a partir das equação de Navier-Stokes. Comparado a experimentos anteriores, Center [60] verificou uma menor curvatura das ondas de choque obtidas

e, portanto, menor influência desses efeitos em seus resultados. Apesar de indicar diversas fontes de erro, ele não menciona a incerteza experimental. Comparações dos resultados experimentais com resultados teóricos a partir das equações de Navier-Stokes e com o método de Mott-Smith mostraram melhores concordâncias com o último.

Harnett e Muntz (1972) [61] utilizaram o método de fluorescência de um feixe de elétrons para estudar a estrutura de discos de Mach produzidos em frente a um bocal dentro de um túnel de vento. Os autores realizaram experimentos com misturas He-Ar para números de Mach de aproximadamente 1,6. As misturas utilizadas continham 11,5%, 24,7% e 44% de Ar. Eles estudaram os perfis de velocidade e temperatura total e paralela. Os autores estimaram um erro de ± 5 K para o He e ± 10 K para o Ar nos perfis de temperatura obtidos. Para as misturas com 44% e 11,5% de Ar, a temperatura paralela do Ar apresentou *overshoot*, porém da mesma ordem da incerteza experimental. Para a temperatura média de cada gás separadamente eles não encontraram *overshoot* nas misturas estudadas. Comparações dos resultados experimentais mostraram que resultados teóricos baseados na equação de Navier-Stokes falham em descrever as distribuições de velocidade e temperatura através das ondas de choque e que as divergências são ainda mais significativas quando a fração molar de Ar diminui. Eles encontraram que os resultados teóricos que apresentam melhor concordância com os resultados experimentais foram aqueles obtidos por Bird [27] através do método DSMC.

3.4 POTENCIAIS *AB INITIO*

Potenciais intermoleculares ditos fenomenológicos são obtidos a partir de medidas experimentais de fenômenos de transporte como a viscosidade, por exemplo. Os potenciais *ab initio*, por outro lado, são obtidos a partir de modelos teóricos, sem o uso de dados experimentais, e permitem medidas teóricas de fenômenos de transporte com precisão superior às experimentais [138]. Por esta razão, propriedades termofísicas calculadas a partir de potenciais *ab initio* passaram a ser utilizadas como referência nos trabalhos experimentais, como, por exemplo, para a calibração de viscosímetros [139].

Além disso, desde o surgimento dos primeiros potenciais *ab initio* na literatura, as suas precisões numéricas já superavam a dos potenciais empíricos adaptados dos experimentos. Cálculos a partir da mecânica quântica baseados na teoria molecular *ab initio* trouxeram muitos avanços no conhecimento das propriedades físicas e químicas da matéria e se tornaram a principal ferramenta no estudo dos potenciais intermoleculares [140].

O primeiro potencial *ab initio* para interações entre átomos de He foi obtido por Aziz et al. em 1995 [91]. Neste trabalho, os autores utilizaram o método de dispersão de Hartree-Fock ou HFD-B e uma representação analítica do potencial dada por [141]

$$U(x) = \varepsilon \left[A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{c_{2j+6}}{x^{2j+6}} \right], \quad (3.1)$$

onde

$$F(x) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right], & \text{quando } x < D, \\ 1, & \text{quando } x \geq D, \end{cases} \quad (3.2)$$

e $x = r/r_m$. Os coeficientes A , α , β , c , ε , r_m e D foram obtidos *ab initio* e estão apresentados na Tabela I da Referência [91]. A condutividade térmica do ^4He , calculada pelos autores com o potencial (3.1) para temperatura e pressão próximas a ambiente (≈ 300 K) divergiu de apenas 0,05% do resultado experimental com menor incerteza da época [142], reportada em $\pm 0,2\%$. Para temperaturas entre 20 K e 3,3 K, os resultados têm divergência máxima de 1,5% dos resultados experimentais de Acton e Kellner [143], cuja incerteza experimental foi estabelecida em $\pm 1\%$.

Em 1997 Janzen e Aziz [93] adicionaram correções ao potencial HFD-B que, apesar de aumentarem a divergência com alguns resultados experimentais, fornecem resultados fisicamente mais confiáveis para o cálculo de fenômenos de transporte, de acordo com os autores. Foi proposto, então, um novo potencial chamado de SAPT por ser originado da teoria de perturbação da simetria adaptada, cuja forma analítica é dada pela equação (2.88) no qual a função de amortecimento f_{2n} tem a forma [144],

$$f_{2n}(R) = 1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right) \exp(-bR). \quad (3.3)$$

Os parâmetros do potencial de Janzen e Aziz estão listados na Tabela I da Referência [93]. As viscosidades e condutividades térmicas calculadas com o potencial SAPT

[93] para temperaturas entre 4 K e 1850 K apresentaram melhor concordância com os resultados experimentais do que o potencial HFD-B corrigido com a função de amortecimento, as divergências ficando dentro ou próximas das incertezas experimentais. Korona et al. (1997) [92] também obtiveram as energias de interação entre átomos de He para diferentes distâncias internucleares através do uso da teoria de perturbação da simetria adaptada e utilizaram o mesmo potencial (2.88). Seus resultados corroboram as conclusões de Janzen e Aziz, mostrando que o uso das funções de amortecimento (3.3) aumentam a precisão e a fidedignidade dos potenciais *ab initio*.

Cybulski e Toczyłowski (1999) [94] desenvolveram curvas de energia potencial para interações entre átomos de He, de Ne e de Ar e suas misturas, pelo uso do método de *Clusters* acoplados com excitações simples, dupla e tripla perturbativa (CCSD(T)). A representação analítica do potencial dada pela equação (2.88) foi utilizada pelos autores, com os coeficientes *ab initio* dados pelas Tabelas I a XVIII da Referência [94].

Em 2000, Hurly e Moldover [95] obtiveram curvas de energia potencial para o ^3He , o ^4He e suas misturas e calcularam as propriedades termofísicas a baixa densidade para temperaturas no intervalo de 1 K a 10^4 K. Os autores fizeram uma combinação dos melhores parâmetros *ab initio* calculados até aquele momento e utilizaram a representação do potencial dada pela equação (2.92) com os parâmetros dados pela Tabela 2 da Referência [95] e Tabela II da Referência [145]. As viscosidades obtidas com o potencial (??) ficaram dentro das incertezas experimentais de Kestin et al. [146], que variavam de 0,1% a 0,3% para as diferentes temperaturas estudadas.

Em 2007 Hurly e Mehl [147] desenvolveram outro potencial para interações entre átomos de He que diminuiu ainda mais a incerteza nas propriedades termofísicas do He. A forma analítica do potencial é a mesma (??) mas a função de amortecimento utilizada foi a equação (3.3). Os parâmetros utilizados no potencial correspondiam aos mais exatos calculados até aquele momento e estão listados nas Tabelas 1 a 4 da Referência [147]. A diferença percentual da viscosidade do He calculada a 298,15 K para o valor experimental de Berg [148], cuja incerteza é de 0,037%, foi de 0,09%.

Hellmann et al. (2007) [149] obtiveram energias potenciais de interação entre átomos de He através do método de *clusters* acoplados e correções relativísticas com precisão superior à de Hurly e Mehl [147], além de utilizarem um número maior de

distâncias internucleares. Bich et al. (2007) [101] utilizaram o potencial (2.87) para calcular as propriedades de transporte do He com as energias calculadas por Hellmann et al. [149] para temperaturas entre 15 K e 10^4 K com incerteza de 0,02%.

Przybytek et al. (2010) [102] obtiveram energias de interação entre átomos de He incluindo contribuições relativísticas e quânticas, com uma combinação dos métodos SAPT e CCSD(T) e utilizaram o potencial (2.89) com (2.90) e (2.91). Posteriormente, Cencek et al. (2012) [103] adicionaram correções a este potencial e obtiveram as viscosidades do He com incertezas de 0,05% para $T < 50$ K e 0,002% para temperaturas maiores. Este é, portanto, o potencial mais preciso encontrado na literatura até este momento. Resultados experimentais de Zeller et al. (2018) [120] mostram que o potencial de Przybytek et al. [102] concorda com suas medidas dentro da incerteza experimental.

As energias potenciais de interação entre átomos de Ne passaram a ser interpoladas por potenciais analíticos a partir dos trabalhos de Van Mourik et al. (1999) [150], que estudaram desde aproximações mais baixas até o método CCSD(T) e Cybulski e Toczyłowski (1999), que utilizaram apenas o último. As diferenças entre as energias de interação dos dois trabalhos difere de menos de 0,2%. Cybulski e Toczyłowski estimaram que a melhor precisão de seus resultados era de aproximadamente 1%. Gdanitz (2001) [151] sugeriu correções ao potencial de Cybulski e Toczyłowski, acrescentando, entre outros dados, efeitos relativísticos para melhorar a precisão do potencial *ab initio* do Ne.

Hellmann et al. (2008) [104] desenvolveram um potencial *ab initio* para o Ne baseado no método CCSD(T) com alta precisão numérica. A forma analítica do potencial é dada pela expressão (2.92) com a TABELA 12. Bich et al. (2008) [152] utilizaram este potencial para calcular a viscosidade do Ne para temperaturas entre 25 K e 10^4 K. A comparação com os melhores resultados experimentais disponíveis na época para a temperatura ambiente mostrou que as divergências com o potencial (2.92) eram menores que $\pm 0,1\%$.

Energias potenciais de interação *ab initio* entre átomos de Ar foram interpoladas a potenciais analíticos pela primeira vez por Van Mourik et al. (1999) [150] através de diferentes métodos, para fins de comparação. Cybulski e Toczyłowski (1999) [94]

desenvolveram um potencial para o Ar pelo método CCSD(T) obtendo resultados com divergência máxima de 0,2% daqueles obtidos por Van Mourik et al. [150]. Em 2003, também através do método CCSD(T), Slavíček et al. [97] introduziram correções ao potencial de Cybulski e Toczyłowski. No entanto, os potenciais *ab initio* para o Ar não superavam a precisão do melhor potencial empírico, obtido por Aziz (1993) [90]. Como salientam Jäger et al. (2009) [100], apesar dos potenciais empíricos serem ajustados aos dados experimentais, sua confiabilidade é questionável a temperaturas extremas, uma vez que as incertezas experimentais nesses limites são muito grandes. Em busca de um potencial *ab initio* mais preciso, Jäger et al. [100] desenvolveram curvas potenciais de interação no Ar através do método CCSD(T) incluindo efeitos não estudados anteriormente. O potencial analítico utilizado é dado pela equação (2.86) que apresenta uma divergência de apenas 0,1% dos resultados empíricos. Vogel et al. (2010) [153] calcularam a viscosidade do Ar a partir do potencial (2.86) e obtiveram uma divergência de 0,1% dos dados experimentais.

Energias potenciais de interação para misturas He e Ar foram interpoladas por Cybulski e Toczyłowski (1999) [94]. Os parâmetros do potencial apresentaram excelente concordância com os potenciais empíricos de Keil et al. [154]. Comparações entre as viscosidades calculadas com o potencial de Cybulski e Toczyłowski [94] realizadas por Sharipov e Benites [155] avaliam que a incerteza do potencial é de aproximadamente 0,3%. O trabalho de Cybulski e Toczyłowski [94] foi estendido para mais distâncias internucleares por Giese et al. (2003) [156]. Cacheiro et al. (2004) [157] utilizaram o método CCSD(T) para obter curvas de energia na mistura He-Ar para temperaturas entre 80 K e 700 K, aproximadamente. O potencial analítico utilizado tem boa concordância com os experimentos [158, 159]. As divergências entre os potenciais de Cybulski e Toczyłowski e Cacheiro et al. são de 0,1% para a profundidade do poço potencial, 0,02% para a posição do poço potencial e 0,0085% para o ponto onde o potencial é nulo [160]. A precisão do potencial da mistura ainda não atingiu as altas precisões obtidas para os gases únicos. Comparações obtidas por Song et al. (2011) [161] para o coeficiente de difusão nas misturas He-Ar com o potencial de Cacheiro et al. mostram uma divergência máxima de 1,25% para os dados experimentais de Arora et al. [162] e 1,83% para os dados de Van Heijningen et al. [163] para temperaturas entre

100 K e 400 K. Conforme a temperatura aumenta até 1400 K as divergências com os resultados experimentais de Hogervorst [164] aumentam até atingir aproximadamente 6%.

Potenciais *ab initio* para o Kr foram desenvolvidos pela primeira vez em 2003 por Haley e Cybulski [165] e por Slavíček et al. [97] através do método CCSD(T). Waldrop et al. (2015) [166] incluíram novas correções e efeitos relativísticos ao obter as curvas de energia potencial nas interações entre átomos de Kr através do mesmo método e obtiveram as propriedades de transporte para este gás para temperaturas entre 116 K a 5000 K. A comparação do valor da viscosidade calculada mostrou um desvio relativo de 0,02% em relação aos resultados experimentais de Berg e Burton [167] para a temperatura de 298,15 K, cuja incerteza experimental é de 0,04%. De acordo com Jäger et al. [106], a excelente concordância entre estes resultados pode ter sido uma coincidência, uma vez que Waldrop et al. [166] assumiram erros de ajuste relativamente grandes para os parâmetros do potencial. Jäger et al. (2016) [106] obtiveram curvas de energia potencial para o Kr através do método CCSDT e ordens maiores de *clusters* acoplados até excitações quádruplas, para temperaturas entre 70 K e 5000 K. Os autores utilizaram uma estratégia diferente de controle das incertezas dos parâmetros *ab initio* que fornecem maior precisão. A comparação do valor da viscosidade calculada a 298,15 K com aquele obtido por Berg e Burton apresentou um desvio menor do que 0,01%.

Fórmulas analíticas de interpolação para energias potenciais de interação entre átomos de Xe foram obtidas a partir de 2003 por Slavíček et al. [97] e Hanni et al. (2004) [53] através do método CCSD(T). O potencial obtido por Hanni et al. [53] apresentou melhor concordância com parâmetros de potenciais empíricos. Hellman et al. (2017) [105] utilizaram o método CCSDTQ para temperaturas entre 100 K e 5000 K. As viscosidades calculadas através deste potencial ficaram dentro das incertezas experimentais de May et al. [168] e Lin et al. [169], cujas incertezas experimentais são de aproximadamente 0,1%.

4 METODOLOGIA

Para se obter ondas de choque em diferentes gases, foi utilizado neste trabalho o método conhecido como simulação direta de Monte Carlo (DSMC), desenvolvido por Bird (1994, 2013) [27, 114], com as modificações propostas por Sharipov e Strapasson [31] para o uso de potenciais arbitrários e a implementação de colisões quânticas, desenvolvida por Sharipov (2018) [57]. O método DSMC utilizado para se obter os resultados apresentados nesta Tese é descrito em detalhes neste capítulo.

4.1 NOÇÕES SOBRE SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO

A simulação direta de Monte Carlo (DSMC) é um método estatístico que consiste na simulação numérica do movimento e das interações das partículas do gás entre si e com superfícies sólidas. O método DSMC se baseia no conhecimento das distribuições de probabilidade que descrevem o sistema físico e as propriedades do sistema são obtidas a partir da amostragem estatística das funções de distribuição.

A região do escoamento é dividida em uma rede de células cujas dimensões devem ser tais que não haja mudanças significativas nas propriedades do gás dentro das células. De forma geral, o tamanho da célula é ajustado diversas vezes para verificar esta imposição. O método DSMC é dito direto pois simula o gás real através de um grande número de partículas modelo, que são definidas inicialmente pelas suas coordenadas de posição x_i e velocidade v_i . O tempo avança em incrementos discretos de magnitude Δt . O intervalo de tempo da simulação Δt pode ser identificado como o tempo físico no escoamento real, e deve ser pequeno em relação ao livre tempo médio entre as colisões, de forma que os resultados das simulações sejam independentes da escolha do seu valor [27]. A movimentação das partículas e as colisões intermoleculares são etapas desacopladas.

Diferentemente de outros métodos de simulação, o método DSMC possui o mesmo conjunto de suposições da teoria cinética, como a suposição do caos molecular e a restrição a gases diluídos. O método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular, consiste na solução numérica das equações clássicas do movimento, e

requer uma correspondência de uma para uma entre moléculas simuladas e reais, o que envolve um grande esforço computacional. Além disso, apesar de em Dinâmica Molecular ser possível o uso de procedimentos probabilísticos na definição das configurações iniciais, o cálculo dos movimentos moleculares subsequentes, incluindo colisões e condições de contorno, é determinístico.

Nas seções seguintes são apresentados o método de amostragem utilizado e as etapas do algoritmo do método DSMC.

4.2 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES

Os métodos de amostragem de funções de distribuição de probabilidades baseiam-se na geração de números aleatórios. Em estatística, um número aleatório é aquele que pertence a uma série numérica e que não pode ser previsto a partir dos membros anteriores da série. Números aleatórios gerados por computadores são produzidos a partir de algoritmos reprodutíveis e previsíveis e, portanto, não geram números aleatórios conforme a definição estatística, sendo mais apropriadamente chamados de números pseudo-aleatórios. A sequência de números obtida a partir de um gerador de números pseudo-aleatórios deve se aproximar de uma verdadeira sequência aleatória e, para tanto, deve ter como características principais: i) seguir uma distribuição uniforme; ii) ter um período de repetição suficientemente grande; iii) a geração deve ser rápida de modo a não comprometer muitos recursos computacionais [170]. Neste trabalho, utilizou-se um gerador de números aleatórios desenvolvido na linguagem Fortran e incorporado ao código DSMC. Este gerador foi testado em diversas simulações e atendeu aos critérios elencados acima.

A função de distribuição de uma variável aleatória contínua x que pode assumir qualquer valor no intervalo (a, b) é representada por $f(x)$. A função de distribuição tem normalização dada por [171]

$$\int_a^b f(x)dx = 1. \quad (4.1)$$

A função de distribuição acumulada é definida como a probabilidade de que a variável aleatória possua um valor menor ou igual a um dado valor x [171],

$$F(x) = \int_a^x f(x')dx'. \quad (4.2)$$

Se R_f representa um número aleatório qualquer, distribuído uniformemente entre 0 e 1, podemos escrever que

$$F(x) = R_f. \quad (4.3)$$

Cada número aleatório R_f gerado ao longo da simulação é usado apenas uma vez. Portanto, toda vez que a notação R_f for utilizada, refere-se a um número aleatório diferente. Se (4.3) for inversível, obtém-se um conjunto de valores de x que satisfazem à função de distribuição $f(x)$. Por exemplo, se $f(x)$ é constante, então, de (4.1),

$$f(x) = \frac{1}{b-a}. \quad (4.4)$$

Substituindo-se (4.4) em (4.2),

$$F(x) = \frac{x-a}{b-a}, \quad (4.5)$$

e utilizando-se (4.3), encontra-se o valor de x ,

$$x = a + R_f(b-a). \quad (4.6)$$

O método exposto acima só pode ser usado se a função de distribuição puder ser invertida. A função de distribuição Maxwelliana f^M (2.24), no entanto, não pode ser invertida de modo a obter-se v em termos de R_f , como em (4.6). Neste caso, utiliza-se o método conhecido como aceitação-rejeição para seleção de amostras das componentes da velocidade peculiar do gás em equilíbrio.

Para seleccionar a componente v_x da velocidade peculiar de uma partícula do gás através do método de aceitação-rejeição, escreve-se a função Maxwelliana (2.24) como

$$f(v_x) = \frac{n}{\sqrt{\pi}v_a} \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_a^2}\right), \quad (4.7)$$

na qual v_a é dada por (2.50). Assume-se que v_x esteja uniformemente distribuída no intervalo (a, b) de acordo com a expressão (4.6) [27]. O máximo da distribuição (4.7) é calculado, de onde se obtém

$$f_{max} = \frac{n}{\sqrt{\pi}v_a}. \quad (4.8)$$

Em seguida, o valor da função de distribuição normalizada, obtida dividindo-a pelo seu valor máximo $f(v_x)/f_{max}$, é calculada e o valor de v_x é aceito se

$$\frac{f(v_x)}{f_{max}} = \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_a^2}\right) > R_f. \quad (4.9)$$

Se (4.9) não for verdadeira, então outro valor de x é gerado através de (4.6) e o procedimento se repete, cada vez com um R_f diferente. Como o valor de R_f é uniformemente distribuído entre 0 e 1, a probabilidade de um dado valor de x ser aceito é proporcional a $f(x)/f_{max}$ e os valores aceitos obedecem a esta distribuição [27].

Para que o procedimento seja mais eficiente, as demais componentes da velocidade peculiar são obtidas através de um método direto de amostragem de pares de valores [27]. Neste método, a densidade de partículas com velocidades dentro do intervalo dv_y próximo à v_y , e do intervalo dv_z próximo à v_z é

$$f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z = \frac{1}{\pi v_a^2} \exp \left[-\frac{(v_y^2 + v_z^2)}{v_a^2} \right] dv_y dv_z. \quad (4.10)$$

Escrevendo-se v_y e v_z em coordenadas polares,

$$v_y = v \cos \theta, \quad v_z = v \sin \theta, \quad (4.11)$$

cujo jacobiano é igual a

$$\frac{\partial(v_y, v_z)}{\partial(v, \theta)} = v, \quad (4.12)$$

obtém-se,

$$f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z = \frac{1}{\pi v_a^2} \exp \left(-\frac{v^2}{v_a^2} \right) v dv d\theta = \exp \left(-\frac{v^2}{v_a^2} \right) d(v^2/v_a^2) \frac{1}{2\pi} d\theta, \quad (4.13)$$

onde $\exp(-v^2/v_a^2)$ é a função de distribuição da variável v^2/v_a^2 e $1/2\pi$ é a função de distribuição de θ .

A variável θ está distribuída uniformemente no intervalo $(0, 2\pi)$, portanto, de acordo com (4.6),

$$\theta = 2\pi R_f. \quad (4.14)$$

A variável v^2/v_a^2 está distribuída entre 0 e ∞ e sua função de distribuição acumulada, conforme a definição (4.2), é igual a

$$F(v^2/v_a^2) = \int_0^{v^2/v_a^2} \exp(-v'^2/v_a^2) d(v'^2/v_a^2) = 1 - \exp(-v^2/v_a^2). \quad (4.15)$$

Através de (4.3) obtém-se

$$1 - \exp(-v^2/v_a^2) = R_f, \quad (4.16)$$

que pode ser invertida,

$$v = v_a \sqrt{-\ln(1 - R_f)},$$

ou ainda,

$$v = v_a \sqrt{-\ln R_f}, \quad (4.17)$$

onde $1 - R_f$ foi substituído por R_f pois são equivalentes.

Os números aleatórios utilizados neste trabalho são gerados a partir de um gerador de números pseudo aleatórios incorporado ao código construído nesta Tese na linguagem Fortran 77. O gerador utilizado foi extensamente avaliado para garantir que a repetição de números tivesse um período longo o suficiente para ser utilizado nas simulações sem interferir nos resultados. As amostras obtidas foram geradas com sementes diferentes (número inicial que dá origem à sequência de números aleatórios), de modo que cada elemento da amostra utiliza uma sequência diferente de números.

4.3 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

O método DSMC consiste de cinco etapas principais. Nessa seção todas estas etapas serão descritas. Inicialmente são estabelecidos os parâmetros de entrada e a grade de células; as partículas são distribuídas e seus estados iniciais são definidos. Em seguida as partículas movem-se livremente ao longo da região de escoamento e novas partículas são geradas nas fronteiras que delimitam o domínio computacional. A terceira etapa consiste no procedimento de indexação e a quarta etapa nas colisões intermoleculares. A última etapa é o cálculo das propriedades macroscópicas.

4.3.1 Configuração inicial - Descrição do problema

O domínio computacional, que se estende no intervalo $-X/2 < x < X/2$, é dividido em duas partes iguais, de um lado um gás em equilíbrio desloca-se com uma velocidade supersônica u_a , com temperatura T_a e densidade numérica n_a . No caso do gás ser uma mistura binária, a fração molar do gás leve em equilíbrio C_a é também definida. Do outro lado, o gás está em equilíbrio deslocando-se a uma velocidade subsônica u_b , com temperatura T_b e densidade numérica n_b . A relação entre as propriedades antes e depois da onda de choque é dada pelas equações de Rankine-Hugoniot (2.48) e (2.47). No referencial da onda de choque, os dois escoamentos

uniformes deslocam-se um em direção ao outro, de forma que a onda de choque é formada aproximadamente na região central do escoamento, onde inicialmente existe uma descontinuidade nas propriedades do gás.

O domínio computacional é dividido em N_x intervalos uniformes de modo que o volume de cada célula é dado por

$$V_c = \frac{\ell^2 X}{N_x}. \quad (4.18)$$

Inicialmente, as partículas são geradas no domínio de acordo com as funções de distribuição

$$f_i(x, \mathbf{c}_i) = \begin{cases} f_{ia}^M, & -X/2 < x < 0, \\ f_{ib}^M, & 0 < x < X/2, \end{cases} \quad (4.19)$$

onde f_{ia} e f_{ib} são as funções de distribuição em equilíbrio das partículas do gás i nas regiões a e b do escoamento que, conforme equação (2.24), são dadas por

$$f_{is}^M = \frac{\rho_{is}}{m_i} \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T_s} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_i((c_{ix} - u_s)^2 + c_{iy}^2 + c_{iz}^2)}{2k_B T_s} \right], \quad (4.20)$$

onde $i = 1, 2$ para o caso de misturas binárias e $s = a, b$. O procedimento de amostragem descrito na seção (4.2) é utilizado com as funções (4.20) para se obter as velocidades iniciais das partículas do gás que são então guardadas na memória do computador. As posições das partículas ao longo do domínio computacional são distribuídas uniformemente de forma aleatória. No caso de uma mistura binária, a definição do tipo de partícula é feita aleatoriamente nesta etapa, ou seja, cada partícula recebe um índice i igual a 1 ou 2 de forma aleatória.

A onda de choque plana é caracterizada pelas mudanças nas propriedades termodinâmicas do gás em função de apenas uma coordenada espacial, por isso, é possível o registro de apenas uma coordenada de posição para cada molécula, na direção x , uma vez que não haverá gradientes nas demais direções do espaço. Mesmo assim, o processo de colisão continua sendo um fenômeno tridimensional, sendo necessário que se especifique as três coordenadas de velocidade para cada partícula.

4.3.2 Movimento livre

A simulação começa com a movimentação livre das partículas. As novas posições x_f de cada partícula são obtidas através da expressão

$$x_f = x_0 + c_{0,ix}\Delta t, \quad (4.21)$$

onde $c_{0,ix}$ indica a velocidade inicial da partícula da espécie i no eixo x e x_0 indica a sua posição inicial. Considera-se que existem fronteiras abertas neste problema, então se x_f resultar em um ponto fora da região do escoamento, a informação sobre a partícula é removida. As fronteiras abertas também permitem um fluxo de partículas para dentro da região. Portanto, nesta etapa, novas partículas devem ser geradas em ambas as fronteiras, respeitando-se as condições de contorno

$$f_i = \begin{cases} f_{ia}^M & \text{em } x = -X/2 \text{ e } c_{ix} > 0, \\ f_{ib}^M & \text{em } x = X/2 \text{ e } c_{ix} < 0, \end{cases} \quad (4.22)$$

onde $i = 1, 2$. Para um dado fluxo de partículas J_{is} , o número de partículas da espécie i entrando na região do escoamento por qualquer uma das fronteiras $s = a, b$ através de um elemento de área A no intervalo Δt é

$$N_{is} = J_{is}A\Delta t, \quad (4.23)$$

onde o fluxo de partículas da espécie i na direção do escoamento x é dado por [67]

$$J_{is}(t, \mathbf{r}) = \int c_{ix} f_{is} d^3 \mathbf{c}_i, \quad s = a, b. \quad (4.24)$$

Para o caso unidimensional, a substituição de (4.20) em (4.24) resulta em

$$J_{ia} = \frac{n_a}{2} \sqrt{\frac{2k_B T_a}{\pi m_i}} \left\{ \exp\left(-u_a^2 \frac{m_i}{2k_B T_a}\right) + u_a \sqrt{\frac{m_i \pi}{2k_B T_a}} \left[1 + \operatorname{erf}\left(u_a \sqrt{\frac{m_i}{2k_B T_a}}\right)\right] \right\} \quad (4.25)$$

$$J_{ib} = \frac{n_b}{2} \sqrt{\frac{2k_B T_b}{\pi m_i}} \left\{ \exp\left(-u_b^2 \frac{m_i}{2k_B T_b}\right) - u_b \sqrt{\frac{m_i \pi}{2k_B T_b}} \left[1 - \operatorname{erf}\left(u_b \sqrt{\frac{m_i}{2k_B T_b}}\right)\right] \right\} \quad (4.26)$$

onde $\operatorname{erf}(u)$ é a função erro, definida como

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv. \quad (4.27)$$

As velocidades das partículas que entram no domínio computacional a cada intervalo de tempo são então calculadas através do método de aceitação-rejeição.

4.3.3 Indexação das partículas

O procedimento de indexação consiste na organização das partículas pelo número de sua célula e na contagem do número de partículas por célula. Após cada etapa de movimentação, a célula ocupada pela partícula é atualizada.

Esta etapa é fundamental para o cálculo das grandezas macroscópicas, que são obtidas através de médias dentro das células e para que as colisões intermoleculares ocorram apenas entre partículas próximas.

4.3.4 Colisões intermoleculares: caso clássico

Na etapa de colisões, primeiramente são definidos quantos pares de partículas colidirão dentro de cada célula a cada intervalo de tempo Δt . Para o caso de misturas binárias, dois tipos de colisões são considerados, as colisões entre partículas da mesma espécie ($i = j$) e aquelas entre partículas de espécies diferentes ($i \neq j$). De acordo com procedimento conhecido por *no-time counter* proposto por Bird (1994, 2013), o método mais eficiente é através do cálculo do número máximo de colisões por célula utilizando-se a expressão

$$N_{ij}^{col} = \frac{F_N \Delta t}{V_c} \begin{cases} N_i(N_i - 1) (\sigma_T g_i)_{\max} / 2 & \text{para } i = j, \\ N_1 N_2 (\sigma_T g_{12})_{\max} & \text{para } i \neq j. \end{cases} \quad (4.28)$$

N_1 e N_2 são o número de moléculas da espécie 1 e 2 simuladas em uma célula em um dado intervalo de tempo, $(g_i)_{\max}$ e $(g_{12})_{\max}$ são velocidades máximas relativas no referencial do centro de massa, $(\sigma_T)_{\max}$ é a seção de choque total e F_N é o número de partículas reais representadas por uma partícula modelo,

$$F_N = \frac{n_a V_c}{N_a}, \quad (4.29)$$

N_a é o número de partículas em uma célula no estado de equilíbrio a temperatura T_a e densidade n_a .

Para colisões clássicas, o uso de potenciais de longo alcance como o potencial *ab initio* impõe a necessidade de se limitar o intervalo de influência do potencial através da definição de um limite superior para o parâmetro de impacto b . Para que a escolha

arbitrária do valor limite de b não interfira nos resultados, é preciso que se escolha uma distância na qual o potencial seja próximo a zero e as possíveis colisões nesta região não alterem significativamente a velocidade das partículas, de modo que o fato de serem ignoradas não afete o comportamento do gás como um todo [31, 32]. Sendo o parâmetro de impacto limite b_{\max} , tem-se que a seção de choque total é constante e igual a

$$\sigma_T = \pi b_{\max}^2. \quad (4.30)$$

Substituindo-se (4.30) em (4.28), obtém-se

$$N_{ij}^{col} = \frac{F_N \Delta t}{V_c} \pi \begin{cases} N_i(N_i - 1) (b_i^2 g_i)_{\max} / 2 & \text{para } i = j, \\ N_1 N_2 (b_{12}^2 g_{12})_{\max} & \text{para } i \neq j. \end{cases} \quad (4.31)$$

Neste trabalho, os cálculos numéricos foram realizados em termos de quantidades adimensionais. Utilizando-se o livre caminho equivalente ℓ e a velocidade característica v_a , dados pela Equação (2.50), como unidades de distância e velocidade, respectivamente, a razão ℓ/v_a como unidade de tempo e medindo-se as distâncias $(b_i)_{\max}$ e $(b_{12})_{\max}$ em termos de d_i e d_{12} que são as distâncias para as quais o potencial intermolecular é nulo, as quantidades adimensionais são dadas por

$$\tilde{g}_i = \frac{(g_i)_{\max}}{v_a}, \quad \tilde{g}_{12} = \frac{(g_{12})_{\max}}{v_a}, \quad \tilde{b} = \frac{(b_i)_{\max}}{d_i} = \frac{(b_{12})_{\max}}{d_{12}}, \quad (4.32)$$

$$\Delta \tilde{t} = \frac{v_a}{\ell} \Delta t, \quad \tilde{\mu}_i = \frac{\mu d_i^2}{m_a v_a}, \quad \tilde{\mu}_{12} = \frac{\mu d_{12}^2}{m_a v_a}. \quad (4.33)$$

O valor de \tilde{b} é o mesmo para todos os tipos de colisões. O número máximo de colisões em uma célula em cada intervalo de tempo é calculado na forma adimensional pela expressão

$$N_{ij}^{col} = \frac{\Delta \tilde{t}}{N_a} \pi \tilde{b}^2 \begin{cases} N_i(N_i - 1) \tilde{\mu}_i \tilde{g}_i & \text{para } i = j, \\ 2N_1 N_2 \tilde{\mu}_{12} \tilde{g}_{12} & \text{para } i \neq j. \end{cases} \quad (4.34)$$

As viscosidades das misturas He-Ar utilizadas neste trabalho foram calculadas através do método da solução da equação de Boltzmann com uso dos potenciais *ab initio* desenvolvido por Sharipov e Benites (2015, 2017), e nos trabalhos de Vogel et al. [153] e Bich et al. [101] conforme TABELA 15 do ANEXO B. Alguns valores foram calculados neste estudo utilizando-se o método descrito por Sharipov e Benites [155].

O valor inicial das velocidades máximas adimensionais \tilde{g}_i e \tilde{g}_{12} foi definido como cinco, mas durante o processo de colisão, para cada par que colide, a velocidade relativa do par é comparada ao valor máximo e, se o seu valor for maior, o máximo é atualizado.

Definido o número de partículas que colidirão dentro de cada célula, os pares são escolhidos aleatoriamente e a velocidade relativa do par é calculada. Utilizando-se o procedimento de aceitação-rejeição, um par de partículas só é aceito para a colisão se

$$\frac{|c_i - c_i^*|}{(g_i)_{\max}} > R_f, \quad \text{ou} \quad \frac{|c_1 - c_2|}{(g_{12})_{\max}} > R_f, \quad (4.35)$$

onde c_i e c_i^* são as velocidades das partículas da mesma espécie i antes da colisão e c_1 e c_2 são as velocidades das partículas das espécies 1 e 2 antes da colisão. As velocidades finais das duas partículas envolvidas na colisão são então obtidas a partir das equações (2.63)-(2.66).

Resta, portanto, definir ϵ e χ . O ângulo ϵ é distribuído uniformemente entre zero e 2π e é obtido a partir de (4.6),

$$\epsilon = 2\pi R_f. \quad (4.36)$$

Para se obter os valores do ângulo χ para colisões clássicas, o método utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Sharipov e Strapasson (2012b) [32] e consiste no cálculo e armazenamento prévio na memória do computador de uma matriz de valores discretos de ângulos $\chi_{ij} = \chi(b_i, E_{r,j})$ para os valores discretos do parâmetro de impacto b_i e da energia cinética relativa $E_{r,j}$. Os valores dos ângulos são calculados a partir da solução numérica da equação (2.57) conforme detalhado em Sharipov e Bertoldo [82]. Na matriz de espalhamento clássico χ_{ij} , os valores da energia estão uniformemente distribuídos entre 0 e E_{\max} , de acordo com

$$E_{r,j} = (j - 0,5) \frac{E_{\max}}{N_E}, \quad 1 \leq j \leq N_E. \quad (4.37)$$

N_E é um número inteiro que corresponde ao número de valores de energia. A variável b está distribuída entre 0 e b_{\max} conforme a função de distribuição [32]

$$f(b) = \frac{2b}{b_{\max}^2}. \quad (4.38)$$

A amostragem desta distribuição é feita a partir do método de inversão da função de distribuição acumulada [27], no qual a probabilidade de que o parâmetro de impacto

assuma um valor menor ou igual a um dado b é igual a um número aleatório R_f , de modo que

$$\int_0^b f(b') db' = R_f, \quad \Rightarrow \quad b = b_{max} \sqrt{R_f}. \quad (4.39)$$

Assume-se, portanto, que os N_b valores do parâmetro de impacto b estão distribuídos de forma que sejam igualmente prováveis. Utilizando-se (4.39), obtém-se

$$b_1 = \frac{b_{max}}{\sqrt{2N_b}}, \quad b_i = \sqrt{b_{i-1}^2 + \frac{b_{max}^2}{N_b}}. \quad (4.40)$$

Quando os valores de b_i e $E_{r,j}$ são escolhidos, a matriz χ_{ij} é calculada através da expressão (2.57) e armazenada na memória do computador. Para selecionar um valor da matriz para uma dada colisão, utiliza-se a regra

$$i = N_b R_f + 1, \quad j = \frac{E_r}{E_{max}} N_E + 1, \quad (4.41)$$

de modo que o índice i está uniformemente distribuído entre 1 e N_b , e o índice j corresponde aos valores discretos de $E_{r,j}$ mais próximos da energia relativa E_r da colisão específica, obtido a partir da equação (4.37). Neste trabalho, a matriz de espalhamento clássico para a mistura He-Ar possuía $N_e = 5000$ valores de energia relativa distribuídas no intervalo entre 0 e $E_{max} = 250 k_B T_a$. Foi verificado que, para o caso com maior gradiente de temperatura, ou seja, quando $Ma = 10$, apenas 0,3% das colisões possuíam energia cinética relativa superior à E_{max} . Foram utilizados $N_b = 500$ valores do parâmetro de impacto b , cujos valores variavam entre 0 e $b_{max} = 3d$, onde d é a distância na qual o potencial é nulo, $U(d) = 0$.

Para a matriz clássica de espalhamento do Xe, uma modificação foi aplicada em relação ao método descrito acima. O parâmetro de impacto limite foi substituído pelo ângulo de deflexão limite. Os parâmetros de impacto limite $b_{j,max}$ foram obtidos a partir de um ângulo limite, definido em $\chi = 10^{-3}$, para todos os valores da velocidade relativa g_j . Isto significa que apenas colisões com ângulos de deflexão $\chi > 10^{-3}$ são consideradas, ou seja, neste caso foi feito um *cut-off* dos ângulos de espalhamento. As seções de choque totais $\sigma_{T,j} = \pi b_{j,max}^2$ foram calculadas para os valores de $b_{j,max}$ e, para se obter o conjunto de ângulos χ_{ij} igualmente prováveis no intervalo $[10^{-3}, \pi]$, o seguinte conjunto de parâmetros de impacto foi definido

$$b_{ij} = b_{j,max} \sqrt{(i - 0,5)/N_\xi}, \quad 1 \leq i \leq N_\xi, \quad (4.42)$$

com $N_\xi = 100$. Os ângulos de deflexão são obtidos a partir das equações (2.57) e (2.59). Os valores das viscosidades do Xe utilizadas neste trabalho são apresentados na TABELA 20 do Apêndice B.

4.3.5 Colisões intermoleculares: caso quântico

Para o espalhamento quântico de um gás único ($i = j$), o número de pares selecionados dentro de cada célula no intervalo Δt é obtido a partir das equações (4.28) e (4.29). O número de pares selecionados para colisões quânticas é dado por

$$N_{ij}^{col} = \frac{1}{2} N_p (N_p - 1) F_N(\sigma_T g)_{\max} \frac{\Delta t}{V_c}, \quad (4.43)$$

onde N_p é o número de partículas em uma célula e $(\sigma_T g)_{\max}$ é o valor máximo do produto da seção de choque total da colisão com a velocidade relativa. Para colisões quânticas nos gases ^3He , ^4He , Ne, Ar e Kr, as viscosidades são apresentadas nas TABELAS 16 a 19.

Os N_{ij}^{col} pares de partículas são escolhidos aleatoriamente dentro de cada célula, sendo selecionados para a colisão apenas aqueles pares que satisfazem a condição de aceitação-rejeição

$$\frac{\sigma_T g}{(\sigma_T g)_{\max}} > R_f. \quad (4.44)$$

Inicialmente, o valor do produto $(\sigma_T g)_{\max}$ foi definido como cinco. A escolha inicial deste valor não interfere nos resultados, pois durante a etapa de colisões este valor é verificado para cada par e, sempre que houver um valor maior, $(\sigma_T g)_{\max}$ é atualizado.

As velocidades dos pares selecionados após a colisão são obtidas com as equações (2.60)-(2.62). O ângulo ϵ é escolhido aleatoriamente no intervalo $[0, 2\pi]$ de acordo com a equação (4.36), enquanto o ângulo de deflexão χ deve ser calculado através da seção de choque diferencial σ_d , equação (2.55). Diferentemente do espalhamento clássico, σ_d é necessário para o cálculo das velocidades após a colisão e para o teste de aceitação-rejeição (4.44).

Dado o grande volume de colisões a cada intervalo de tempo, o cálculo de σ_d para cada par de partículas é computacionalmente impraticável. Para viabilizar o uso do espalhamento quântico no método DSMC, foi utilizado o método desenvolvido

por Sharipov (2018) [57], que consiste no cálculo prévio de tabelas de valores de ângulos de deflexão χ para determinados valores da velocidade relativa g . Na matriz de deflexão, todos os valores de χ para uma dada velocidade g são igualmente prováveis. Para gerar as tabelas, valores discretos da velocidade relativa g devem ser definidos. A seguinte distribuição não uniforme foi utilizada

$$g_j = G(1,005^j - 1), \quad (4.45)$$

na qual j é um número inteiro e o valor da constante G depende do gás de acordo com a TABELA 3. A escolha da expressão (4.45) se deve ao comportamento não uniforme de $\sigma_T(g_j)$ observado nos resultados, como mostra a FIGURA 7. O número total de

TABELA 3 – VALORES DA CONSTANTE G , EQUAÇÃO (4.45)

Gás	G (m/s)
He	400
Ne	200
Ar	150
Kr	100
Xe	80

valores de velocidades g é $N_g = 900$ para todos os gases, de modo que a máxima velocidade relativa g_{max} é de aproximadamente 35×10^3 m/s, 18×10^3 m/s, 13×10^3 m/s, $8,8 \times 10^3$ m/s e $7,0 \times 10^3$ m/s para o He, Ne, Ar, Kr e Xe, respectivamente. A energia cinética relativa máxima de uma colisão $mg_{max}^2/(4k_B)$ é de aproximadamente 2×10^5 K para todos os gases, o que é muito próximo do valor da energia de ionização deles, conforme a TABELA 1. Para que se possa desprezar a ionização dos gases, a temperatura deve ser mantida suficientemente baixa de modo que poucas colisões tenham energia suficiente para ionizar o gás. A verificação dos resultados apontou que aproximadamente 0,5% das colisões calculadas atingiram energias superiores à energia cinética máxima.

A seção de choque total σ_T pode ser calculada sem o prévio conhecimento de σ_d através das expressões (2.75)-(2.80). Seu valor envolve o conhecimento dos deslocamentos de fase δ_l , que podem ser obtidos a partir do método descrito em Joachain [55] que se baseia na solução da equação de Schrödinger independente

do tempo em coordenadas esféricas. A equação radial R_l da função de onda para o potencial $U(r)$ é escrita como

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + r^2 \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{m}{\hbar^2} U(r) \right] R_l = 0. \quad (4.46)$$

A solução é obtida por integração numérica pelo método descrito por Sharipov e Benites [172]. Para valores de l pequenos, onde r_m é um número suficientemente grande, o deslocamento de fase é calculado através da equação [55]

$$\tan \delta_l(k) = \frac{k j'_l(kr_m) - \gamma_l j_l(kr_m)}{k n'_l(kr_m) - \gamma_l n_l(kr_m)}, \quad \gamma_l = \frac{1}{R_l} \frac{dR_l}{dr} \Big|_{r=r_m}, \quad (4.47)$$

onde $j_l(z)$ é a função esférica de Bessel, $n_l(z)$ é a função esférica de Neumann e $j'_l(z)$ e $n'_l(z)$ são as suas derivadas. Para valores grandes de l , o método conhecido por WKB é utilizado, onde deve ser feita a integração da equação [55]

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \sqrt{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{m}{\hbar^2} U(r)} dr - \int_{r_1}^{\infty} \sqrt{k^2 - \frac{l(l+1/2)^2}{r^2}} dr, \quad (4.48)$$

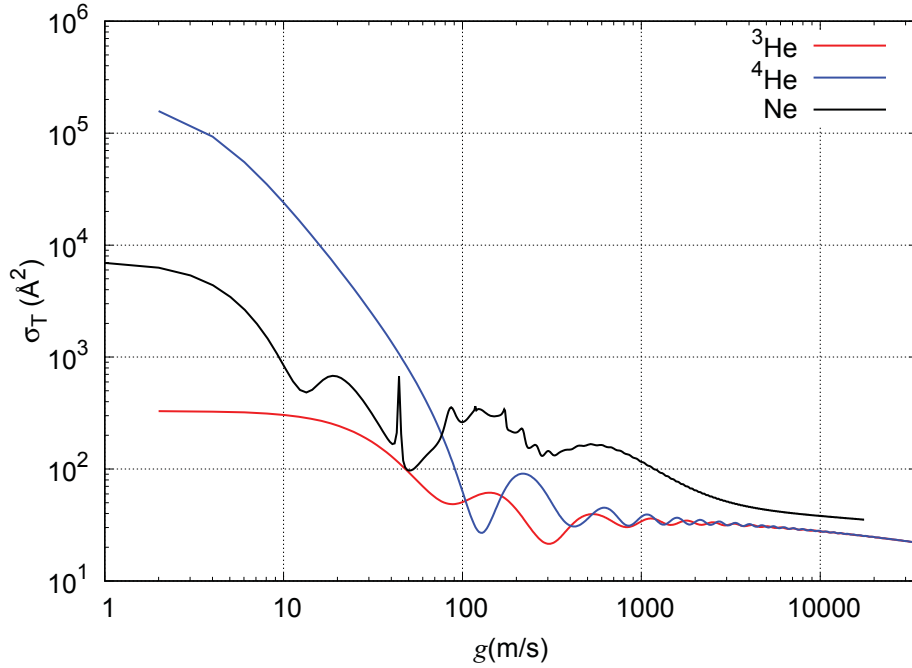
na qual $U_l(r_0) = 0$ e $r_1 = (l + 1/2)/k$. A solução numérica de (4.48) é obtida através do método descrito por Pack [173].

As seções de choque totais em função da velocidade relativa g para o ^3He , o ^4He e o Ne estão apresentadas na FIGURA 7. De acordo com a figura, para velocidades relativas altas, o comportamento das seções de choque totais para estes três gases é similar, decrescendo conforme a velocidade aumenta. Os gases ^3He e ^4He apresentam praticamente o mesmo valor de σ_T neste limite de velocidades [57]. No entanto, para velocidades menores, o comportamento da seção de choque em função da velocidade é completamente diferente para cada gás. O valor de σ_T para o ^4He aumenta acentuadamente conforme a velocidade g diminui, enquanto o σ_T do ^3He varia levemente no mesmo intervalo. A seção de choque total do Ne apresenta um comportamento bastante irregular no intervalo de velocidades estudado. Ela apresenta um pico próximo de $g = 45$ m/s.

Após obtidas as velocidades e seções de choque totais correspondentes, define-se a seção de choque incompleta como

$$W_j(\xi) = \frac{4\pi}{\sigma_T(g_j)} \int_0^\xi \sigma(g_j, \xi') d\xi'. \quad (4.49)$$

FIGURA 7 – SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS σ_T EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE RELATIVA g PARA O ^3He , O ^4He E O Ne



A função $W_j(\xi)$ representa a densidade de probabilidade de $\xi = \cos\chi$ para a velocidade g_j . Com isto, a matriz ξ_{ij} é gerada de forma que

$$W_j(\xi_{i+1,j}) - W_j(\xi_{ij}) = \frac{1}{N_\xi}, \quad 1 \leq i \leq N_\xi - 1, \quad (4.50)$$

na qual $W_j(\xi_{1j}) = 1/(2N_\xi)$ e N_ξ é um inteiro. Esta condição implica que todos os índices i são igualmente prováveis para um valor específico da velocidade g_j . Neste trabalho, utilizou-se $N_\xi = 100$. As matrizes geradas através deste procedimento foram testadas por Sharipov (2018) [57] através do cálculo da viscosidade e condutividade térmica com o uso do método DSMC e foi verificado que os valores obtidos concordam com os resultados de Cencek et al. [103] e Bich et al. [152] em 0,1% no intervalo de temperatura estudado.

As matrizes de espalhamento quântico para cada gás possuíam 900 linhas e 102 colunas, cada linha correspondendo a um valor de velocidade g_j . As primeiras 100 colunas representavam os valores de ξ_{ij} ($1 \leq i \leq 900$, $1 \leq j \leq 100$). A coluna 101 possuía as seções de choque totais para cada valor de velocidade relativa $\sigma_T(g_j)$ e a última coluna possuía a velocidade g_j . Uma vez obtidas as matrizes, elas podem ser utilizadas em qualquer problema envolvendo o escoamento desses gases neste

intervalo de velocidades. Para se utilizar as matrizes nos cálculos de ondas de choque, quando um par era selecionado para colisão dentro de uma célula, sua velocidade relativa g era calculada. O índice j era então recuperado através da relação

$$j = \left\lceil \frac{\ln(1 + g/G)}{\ln 1,005} + \frac{1}{2} \right\rceil, \quad 1 \leq j \leq 900, \quad (4.51)$$

obtida a partir da equação (4.45), e a condição (4.44) era verificada. Se a desigualdade fosse verdadeira, o índice i era então escolhido aleatoriamente no intervalo $1 \leq i \leq 100$. Uma vez definidos os índices i e j , o elemento $\xi_{ij} = \cos\chi$ da matriz era utilizado para o cálculo das velocidades finais de cada partícula a partir das equações (2.65) e (2.66). Se o procedimento (4.51) resultasse em $j > 900$, o valor era substituído por $j = 900$.

4.3.6 Grandezas macroscópicas

A movimentação livre das partículas e as colisões intermoleculares durante o intervalo de tempo Δt se repetem alternadamente muitas vezes. Cada repetição destes processos em sequência é denominada uma amostra. O escoamento estacionário é estabelecido depois de um certo número de intervalos de tempo. Então, os momentos M_k ($k = 0, 1, 2, 3$) são calculados para cada espécie dentro de cada célula. Os momentos são obtidos através de médias sobre as N_s amostras. Para uma amostra s qualquer, se o número de partículas da espécie i em uma célula é dado por N_{is} , então os valores médios dos momentos são dados por

$$\begin{bmatrix} M_0^{(i)} \\ M_1^{(i)} \\ M_{2x}^{(i)} \\ M_{2n}^{(i)} \\ M_3^{(i)} \end{bmatrix} = \frac{1}{N_s N_a^{(i)}} \sum_{s=1}^{N_s} \sum_{p=1}^{N_{is}} \begin{bmatrix} 1 \\ \tilde{c}_{xip} \\ (m_i/m_a) \tilde{c}_{xip}^2 \\ (m_i/m_a) (\tilde{c}_{yip}^2 + \tilde{c}_{zip}^2) \\ (m_i/m_a) \tilde{c}_{ip}^2 \tilde{c}_{xip} \end{bmatrix}, \quad (4.52)$$

onde $N_a^{(i)}$ é o número de partículas modelo da espécie i em uma célula, correspondente ao estado de equilíbrio do gás com densidade n_{ia} e temperatura T_a . O momento de ordem zero M_0^i representa a densidade numérica da espécie i em uma célula

$$M_0^{(i)} = \frac{n_i}{n_{ia}}. \quad (4.53)$$

Então, a velocidade da espécie $u_i(x)$ é obtida a partir da equação (2.42). A velocidade hidrodinâmica da mistura u é calculada através das equações (2.5) e (2.10).

A temperatura da espécie i é definida através da energia cinética média em um referencial que se move com a velocidade hidrodinâmica u . Em particular, a temperatura paralela ao eixo x é calculada pelo momento $M_{2x}^{(i)}$ como

$$\frac{T_{xi}}{T_a} = 2 \left[\frac{M_{2x}^{(i)}}{M_0^{(i)}} + \frac{m_i(u^2 - 2\bar{c}_i u)}{m_a v_a^2} \right], \quad (4.54)$$

enquanto a temperatura da espécie i normal ao eixo x é dada por

$$\frac{T_{ni}}{T_a} = \frac{M_{2n}^{(i)}}{M_0^{(i)}}. \quad (4.55)$$

A temperatura total T_i da espécie i é igual ao valor médio de T_{xi} e T_{ni}

$$T_i = \frac{1}{3}(T_{xi} + 2T_{ni}). \quad (4.56)$$

Os momentos $M_1^{(i)}$, $M_{2x}^{(i)}$ e $M_3^{(i)}$ correspondem aos fluxos adimensionais de massa, momentum e energia, respectivamente. Usando-se as equações de conservação (2.36) e (2.37) e a definição (2.46), pode-se relacioná-los ao número de Mach da seguinte forma

$$M_1^1 = M_1^2 = \sqrt{\frac{5}{6}} \text{Ma}, \quad (4.57)$$

$$C_a M_{2x}^{(1)} + (1 - C_a) M_{2x}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{5}{3} \text{Ma}^2 + 1 \right), \quad (4.58)$$

$$C_a M_3^{(1)} + (1 - C_a) M_3^{(2)} = \left(\frac{5}{6} \right)^{3/2} \text{Ma} (\text{Ma}^2 + 3). \quad (4.59)$$

O valor numérico desses quatro momentos pode ser diferente do valor obtido através das expressões analíticas. Isso pode ocorrer devido à dispersão estatística ou quando o tempo total de cálculo não foi o suficiente para que o escoamento estacionário tenha se estabelecido ou ainda quando o incremento de tempo Δt não é pequeno o suficiente. Então, a verificação numérica das igualdades (4.57), (4.58) e (4.59) fornece um critério adicional de precisão numérica.

4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE FONTES DE ERROS

Na avaliação final da precisão numérica, as fontes de erro que devem ser levadas em consideração são as aproximações computacionais inerentes ao método DSMC e os erros dos potenciais intermoleculares utilizados.

4.4.1 Erros no método DSMC

As aproximações que determinam o erro do método são os seguintes parâmetros do esquema numérico: tamanho do domínio computacional X , número de células N_x , número de partículas por célula no estado de equilíbrio do escoamento antes da onda de choque N_a , número de amostras para que seja estabelecido o escoamento estacionário N_{stat} , número de amostras para que seja feito o cálculo da média dos momentos N_s e o incremento de tempo Δt . A escolha destes parâmetros influencia a eficiência computacional e está restrita à capacidade de memória das máquinas de cálculo utilizadas. Os parâmetros são escolhidos de forma que uma variação no seu valor com o objetivo de reduzir o erro computacional não altere o valor das inclinações D dentro de um percentual desejado.

Cada resultado apresentado é fruto da média sobre uma amostra, na qual cada elemento foi obtido com o mesmo conjunto de parâmetros, exceto por uma alteração no valor da semente (número inicial que dá origem à sequência de números aleatórios). Para uma dada amostra de n_a elementos, composta pelas variáveis aleatórias z_i ($i = 1, \dots, n_a$), o desvio padrão amostral σ_{z_i} é dado por [27, 174, 175]

$$\sigma_{z_i}^2 = \frac{1}{n_a - 1} \sum_{i=1}^{n_a} (z_i - \bar{z})^2, \quad (4.60)$$

onde a média da amostra é obtida de

$$\bar{z} = \frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} z_i. \quad (4.61)$$

Se as diferentes observações da amostra são variáveis aleatórias independentes, com distribuição igual à distribuição da população, então,

$$\sigma_{\bar{z}} = \frac{\sigma_{z_i}}{\sqrt{n_a}}, \quad (4.62)$$

é o desvio padrão da média da amostra [27, 174, 175]. Portanto, no método DSMC, aumentar o número de amostras diminui o erro estatístico. Para cada onda de choque, reúne-se um número suficiente de amostras, de modo que o erro (4.62) esteja sempre abaixo de 0,05%.

4.4.2 Erros do potencial AI

O potencial *ab initio* também caracteriza uma fonte de erro. Utiliza-se como estimativa do erro dos potenciais os valores das viscosidade calculadas através deles. De acordo com o trabalho de Bich et al. [101] o potencial obtido por Hellmann et al. [149] para as interações He-He fornece coeficientes de transporte do He com uma incerteza de apenas 0,02%.

Vogel et al. [153] compararam os valores de viscosidade calculados a partir do potencial *ab initio* para interações Ar-Ar com as medidas experimentais no argônio a baixa densidade. A comparação mostrou que os valores concordam em até 0,1%, de modo que seus resultados estão em melhor concordância com os resultados experimentais do que qualquer outro potencial *ab initio*.

No trabalho de Sharipov e Benites [155], a incerteza no potencial para interações He-Ar calculado por Cybulski e Toczyłowski [94] foi avaliada em 0,3%, baseada nos valores dos coeficientes de transporte calculados a partir do potencial do Ar puro de Cybulski e Toczyłowski [94] e Vogel et al. [153]. Como a divergência entre estes autores para o Ar foi de 0,6%, eles assumiram que o potencial para interações He-Ar obtido por Cybulski e Toczyłowski [94] causa a mesma incerteza nos termos correspondentes às colisões He-Ar e que a contribuição máxima dessas colisões para os coeficientes de transporte é de 50%, logo, a incerteza total do potencial He-Ar foi estabelecida em 0,3%.

Para simular colisões entre átomos de He com o uso do espalhamento quântico, o potencial *ab initio* calculado por Przybytek et al. [102] foi utilizado. Cencek et al. [103] calcularam a viscosidade do He a partir deste potencial e obtiveram uma incerteza relativa de 0,05% para $T \leq 50$ K e 0,002% para $T > 50$ K.

A viscosidade do Kr calculada com potencial *ab initio* desenvolvido por Jäger

et al. [106] apresentou um desvio percentual de 0,01% dos resultados experimentais mais precisos. Assumindo-se que esta incerteza na viscosidade influencia a estrutura das ondas de choque na mesma medida, este valor foi considerado como a incerteza deste potencial.

As viscosidades do Xe calculadas através do potencial desenvolvido por Hellmann et al. [105] têm incertezas de aproximadamente 0,3% para temperaturas menores do que 400 K, aproximadamente 0,2% para temperaturas menores de 700 K e 0,1% ou menos para temperaturas maiores, de acordo com os autores.

5 RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir do uso da metodologia descrita neste trabalho. A seção 5.1 contém os resultados para os gases únicos ^3He , ^4He , Ne, Ar, Kr e Xe e a seção 5.2 os resultados para misturas He-Ar.

5.1 GASES ÚNICOS

Para se avaliar a influência dos efeitos quânticos, resultados para ondas de choque em gases únicos formados por ^3He , ^4He e Ne, cujas massas atômicas são aproximadamente $3u$, $4u$ e $20u$ [169], respectivamente, foram obtidos através do método DSMC com colisões clássicas e quânticas. Os cálculos foram realizados para os números de Mach 2, 5 e 10 e temperaturas a partir de 1 K para o He e 10 K para o Ne, e temperaturas máximas de 5000 K dependendo do número de Mach. As temperaturas máximas foram escolhidas de modo que a temperatura do gás comprimido pela onda de choque estivesse abaixo de 15×10^3 K, uma vez que abaixo deste valor a fração de partículas ionizadas nesses gases pode ser desprezada. Os potenciais *ab initio* utilizados foram aqueles calculados por Przybytek et al. [102] para o He e por Hellmann et al. [104] para o Ne.

Ondas de choque através dos gases nobres Ar, Kr e Xe, cujas massas atômicas são aproximadamente $40u$, $84u$ e $131u$ [169], respectivamente, foram obtidas através do método DSMC e potenciais *ab initio*. Os cálculos numéricos foram realizados para os números de Mach 2, 5 e 10 em um amplo intervalo de temperaturas. O valor mínimo da temperatura foi o mesmo para todos os números de Mach e depende do gás. Colisões quânticas foram utilizadas para o Ar e o Kr e colisões clássicas para o Xe. Os potenciais intermoleculares utilizados foram aqueles obtidos por Jäger et al. (2010) [100], Jäger et al. (2016) [106] e Hellman et al. (2017) [105] para o Ar, Kr e Xe, respectivamente.

Trabalhos teóricos em gases geralmente consideram temperaturas acima do ponto triplo T_{tr} , que para os gases estudados são dadas pela TABELA 4. No entanto, esses gases podem existir na fase gasosa mesmo para temperaturas abaixo do ponto triplo, quando submetidos à baixa pressão. Para pressões da ordem de 0,1 Pa, alguns

escoamentos podem originar ondas de choque. De acordo com Ferreira e Lobo [176], a pressão de sublimação dos gases é próxima a 0,1 Pa a 10 K, 30 K, 50 K e 70 K no Ne, Ar, Kr e Xe, respectivamente. Portanto, esses valores de temperatura foram utilizados como as temperaturas mínimas T_a nesses escoamentos de gases. A temperatura mínima T_a do He, que não possui ponto triplo, foi fixada em 1 K, pois este foi o valor mínimo de temperatura utilizado para calcular a viscosidade na literatura de referência [103]. O valor máximo de T_a foi escolhido de modo a manter a temperatura do gás comprimido T_b uma ordem de grandeza abaixo das temperaturas de ionização, dadas pela TABELA 1. Portanto, o limite superior de T_b foi estabelecido em $1,2 \times 10^4$ K e a temperatura máxima do escoamento antes da onda de choque, de acordo com as equações de Rankine-Hugoniot (2.47), foi de $T_a = 8000$ K, 3000 K e 1400 K para os números de Mach 2, 5 e 10, respectivamente.

TABELA 4 – PONTO TRIPLO DO Ne, Ar, Kr E Xe

Gás	T_{tr} (K)
Ne	24,6
Ar	83,8
Kr	115,8
Xe	161,4

FONTE: Lide (2005) [177]

Os cálculos numéricos foram realizados para $N_a = 10^4$ partículas por célula no escoamento antes da onda de choque e $N_x = 2000$ células uniformes. O domínio computacional estendeu-se no intervalo $-X/2 \leq x \leq X/2$, com $X = 40\ell$. O intervalo Δt utilizado foi de $0,002 \ell/v_a$. O número de amostras para que fosse estabelecido o escoamento estacionário foi de $N_{stat} = 10^5$ e o número de amostras obtidas para o cálculo das médias dos momentos foi $N_s = 5 \times 10^5$. Analisando-se as contribuições de todos os erros numéricos, estima-se um erro total nas inclinações de aproximadamente 0,5%. As leis de conservação foram verificadas para cada cálculo e as máximas discrepâncias das equações (4.57), (4.58) e (4.59) foram iguais a 0,02%, 0,09% e 0,03%, respectivamente. Ou seja, são muito menores do que o erro computacional.

5.1.1 Estrutura das ondas de choque

As FIGURAS 8 a 13 apresentam as distribuições de densidade e temperatura para o ^3He , o ^4He e o Ne. As densidades e temperaturas foram normalizadas de acordo com as equações

$$\tilde{n} = \frac{n(x) - n_a}{n_b - n_a}, \quad \tilde{T} = \frac{T(x) - T_a}{T_b - T_a}. \quad (5.1)$$

Apenas algumas temperaturas de equilíbrio T_a são apresentadas. Nas figuras, a origem do eixo x foi definida como o ponto onde a densidade é igual à média entre os valores de densidade antes e depois da onda de choque, ou seja, n é igual a $(n_b - n_a)/2$ em $x = 0$.

Como mostram as figuras, os perfis de temperatura estão deslocados para a esquerda em relação aos perfis de densidade. Fisicamente, isso significa que a temperatura é perturbada do equilíbrio antes da densidade. O deslocamento da temperatura depende da espécie do gás e da temperatura de equilíbrio T_a . Para cada espécie, o maior deslocamento de temperatura é observado para $\text{Ma} = 10$.

Na onda de choque plana, como existe apenas a componente x da velocidade hidrodinâmica (u_a antes da onda de choque e u_b depois da onda), a temperatura paralela T_x , definida a partir da componente v_x da velocidade peculiar conforme equação (2.22), é maior do que a temperatura normal, definida a partir das componentes v_y e v_z . A temperatura paralela T_x é apresentada nas FIGURAS 14, 15 e 16 para o ^3He , o ^4He e o Ne, respectivamente. Em todos os casos, esta temperatura apresenta um *overshoot*, o valor máximo excedendo a temperatura de equilíbrio T_b próximo ao ponto $x \approx 0$. Os valores relativos do *overshoot* são determinados pelo número de Mach e não dependem nem da temperatura T_a nem da espécie do gás, uma vez que T_x só depende da velocidade hidrodinâmica, que está relacionada ao número de Mach através da equação (2.46). As distribuições de temperatura paralela dependem tanto da temperatura T_a quanto da espécie do gás. A inclinação do perfil de T_x do Ne, por exemplo, é maior para $T_a = 500$ K do que para $T_a = 5$ K. No caso do He, a tendência é oposta, ou seja, a inclinação de T_x em $T_a = 500$ K é a menor entre todas as temperaturas apresentadas nas FIGURAS 14 e 15.

As distribuições de densidade e temperatura para o Ar, normalizadas de acordo

FIGURA 8 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO ^3He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

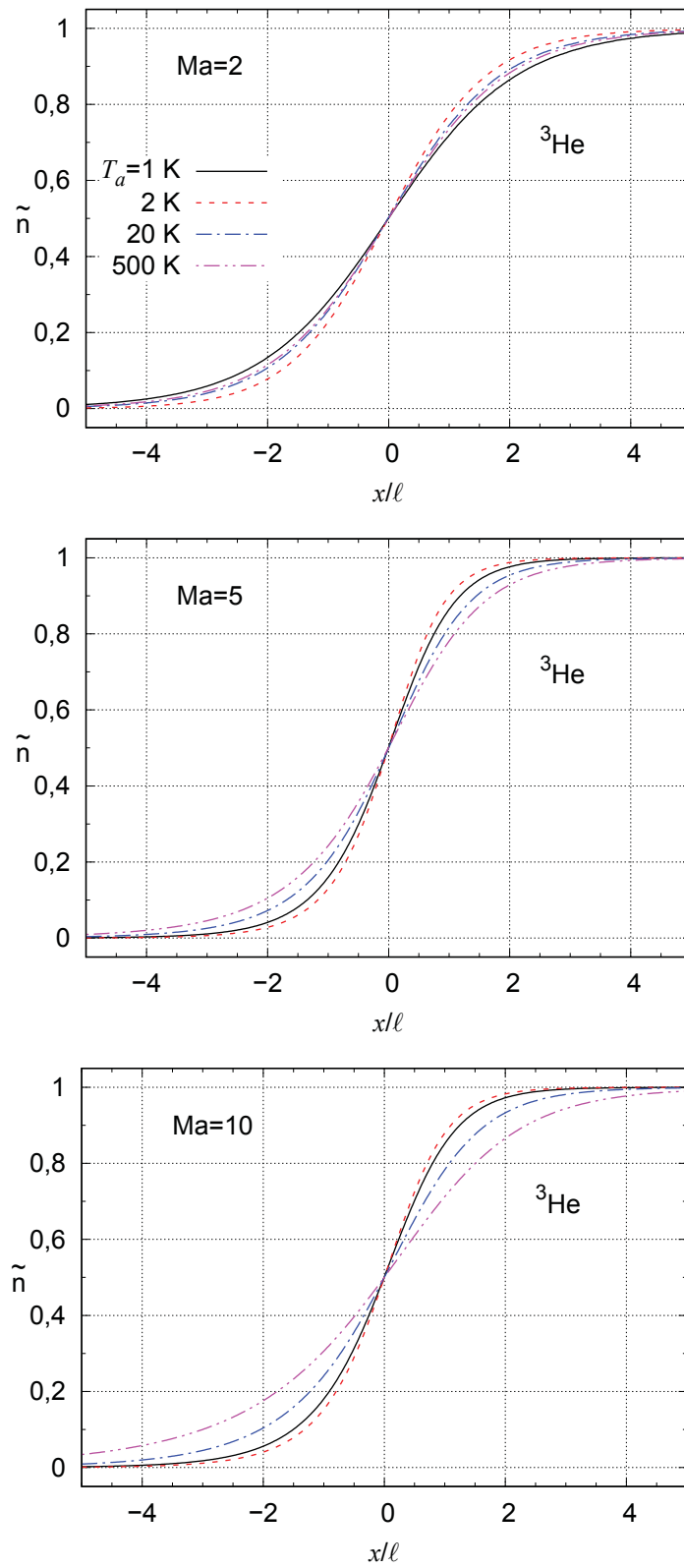


FIGURA 9 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO ^3He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

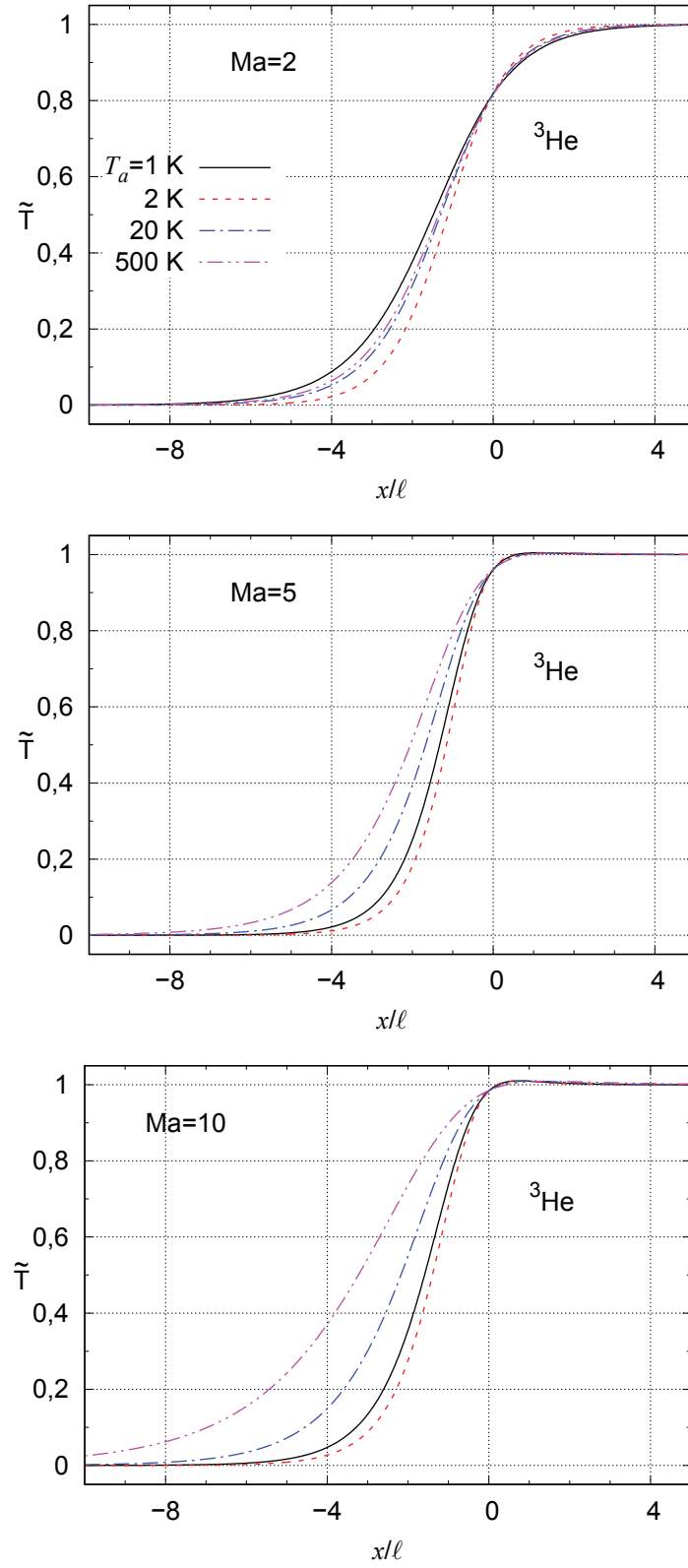


FIGURA 10 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO ^4He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

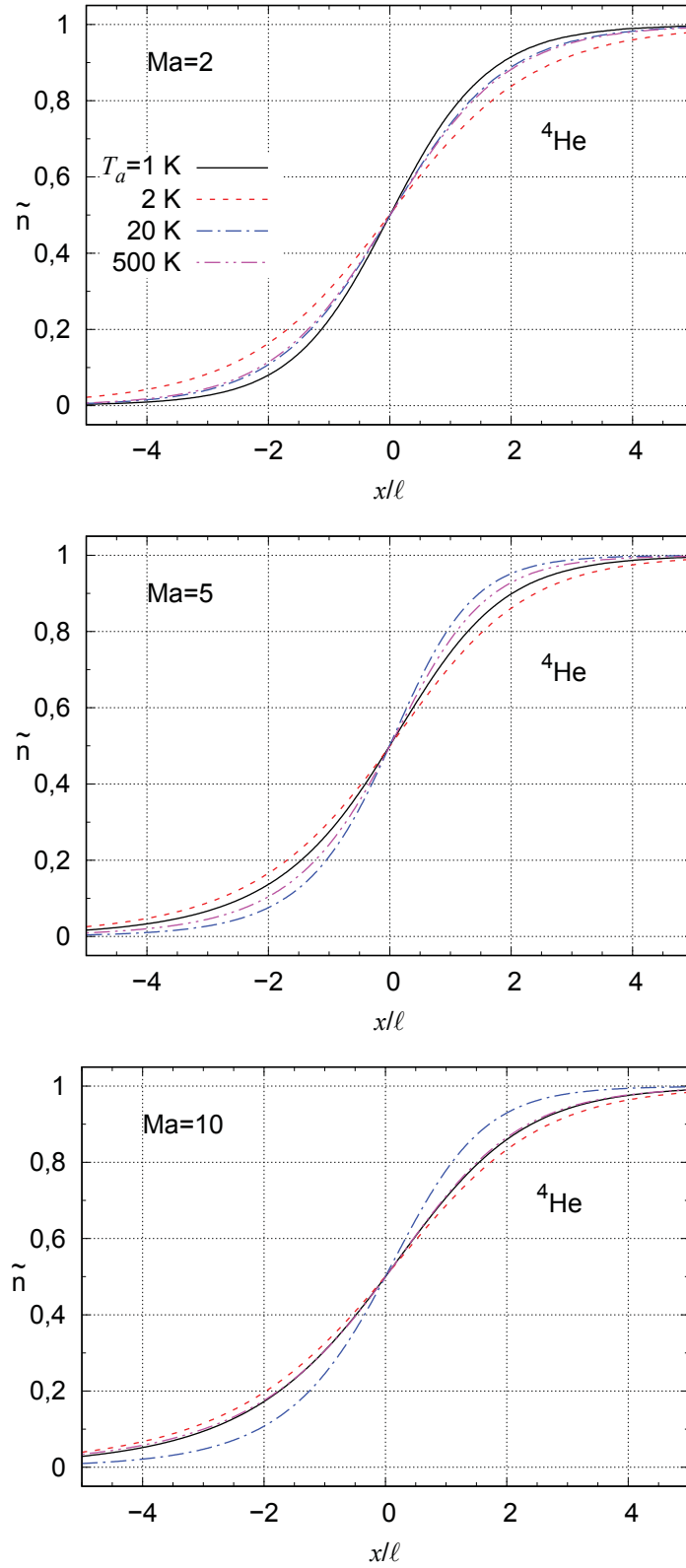


FIGURA 11 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO ^4He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

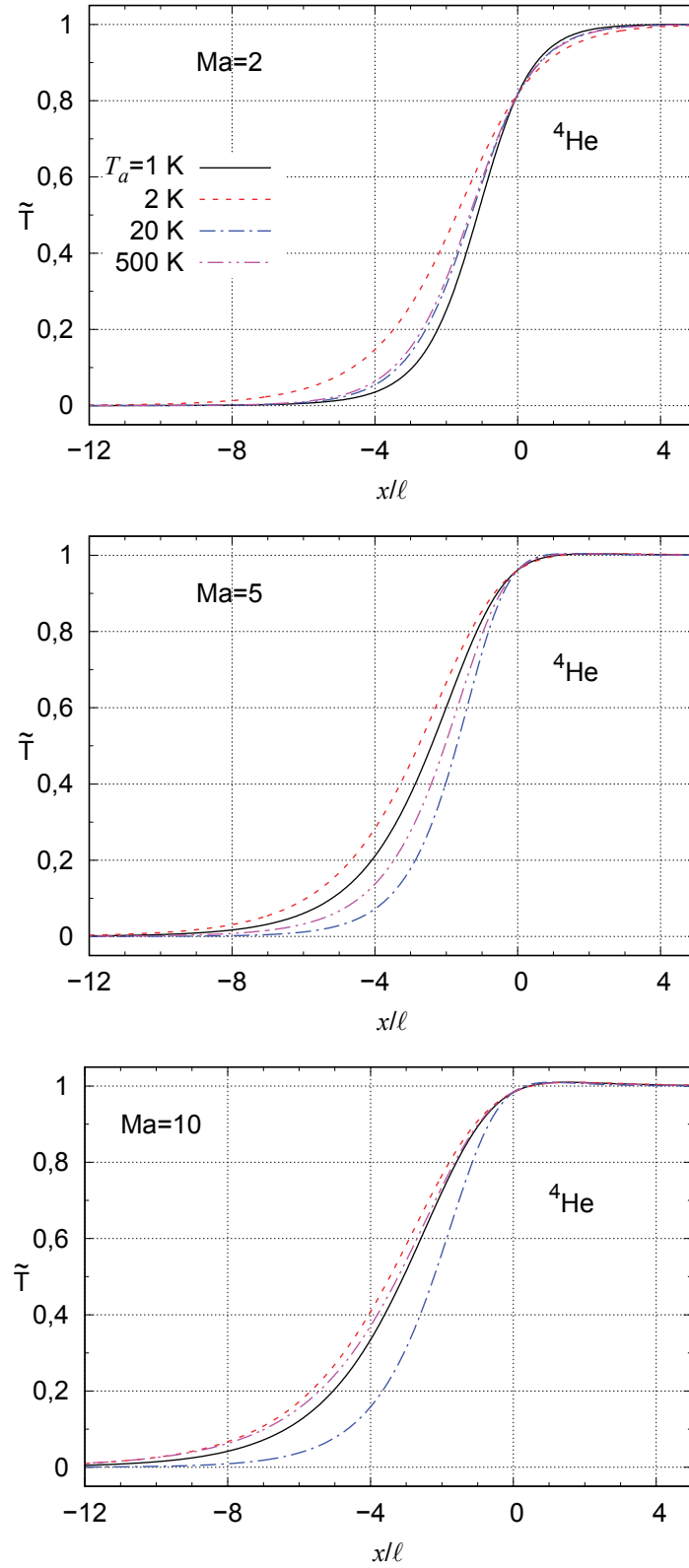


FIGURA 12 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO Ne EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

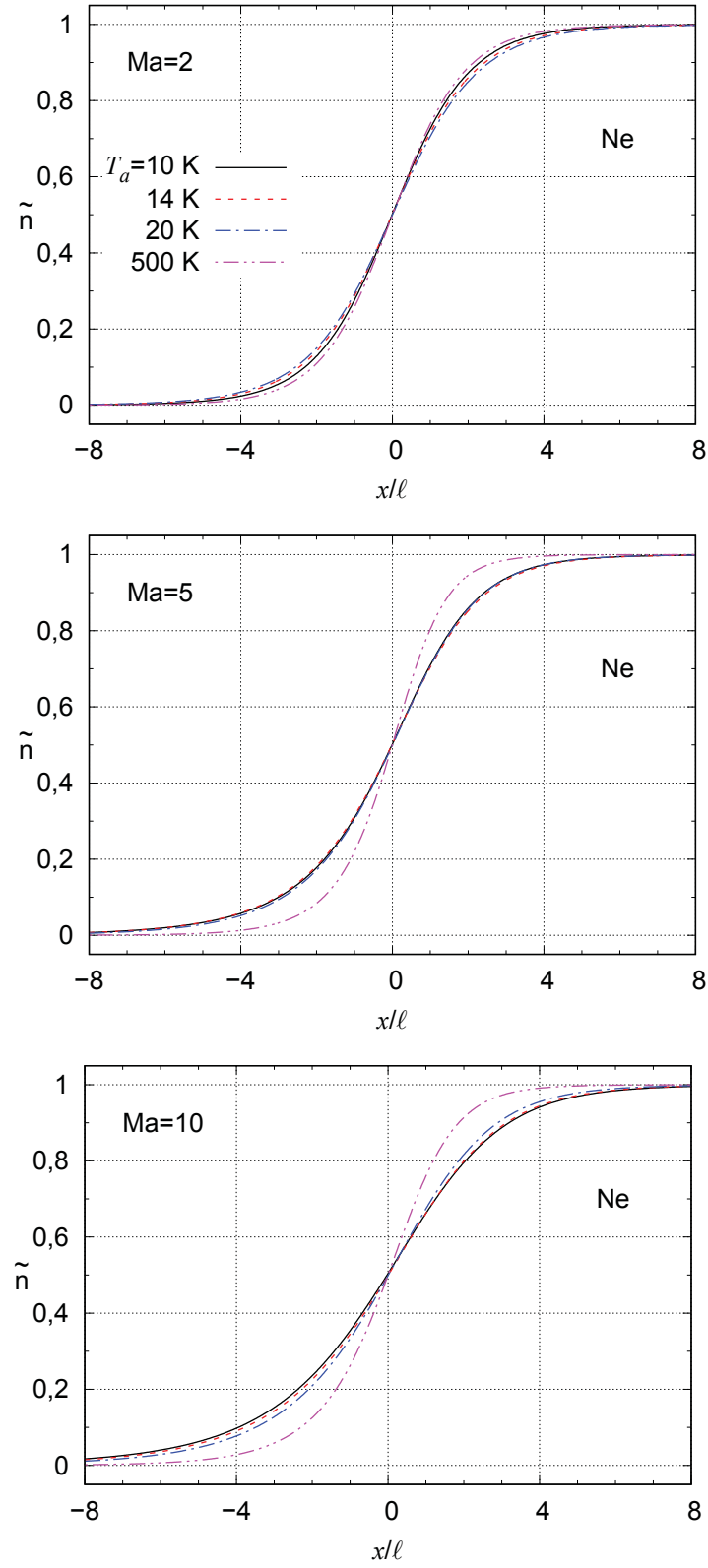


FIGURA 13 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO Ne EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

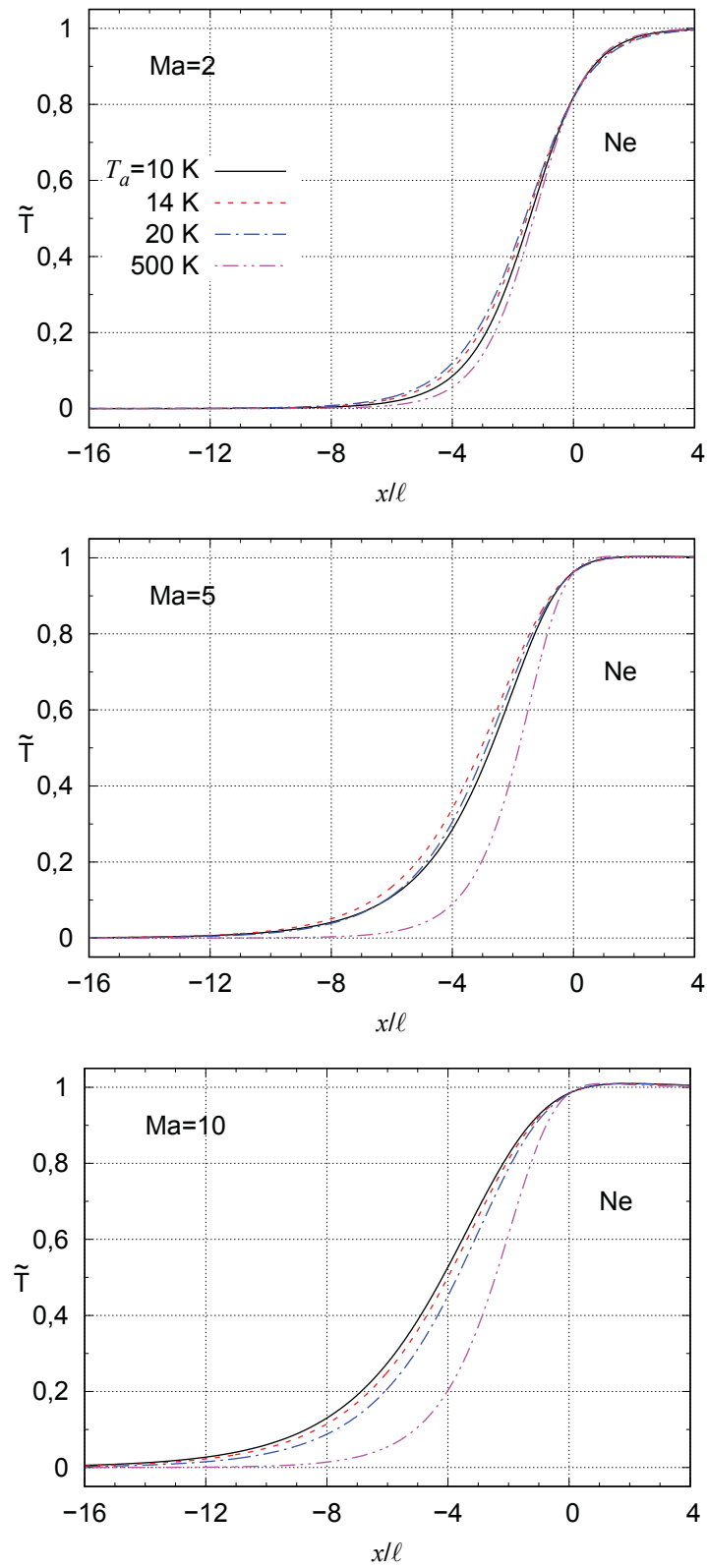


FIGURA 14 – TEMPERATURA PARALELA NORMALIZADA DO ^3He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

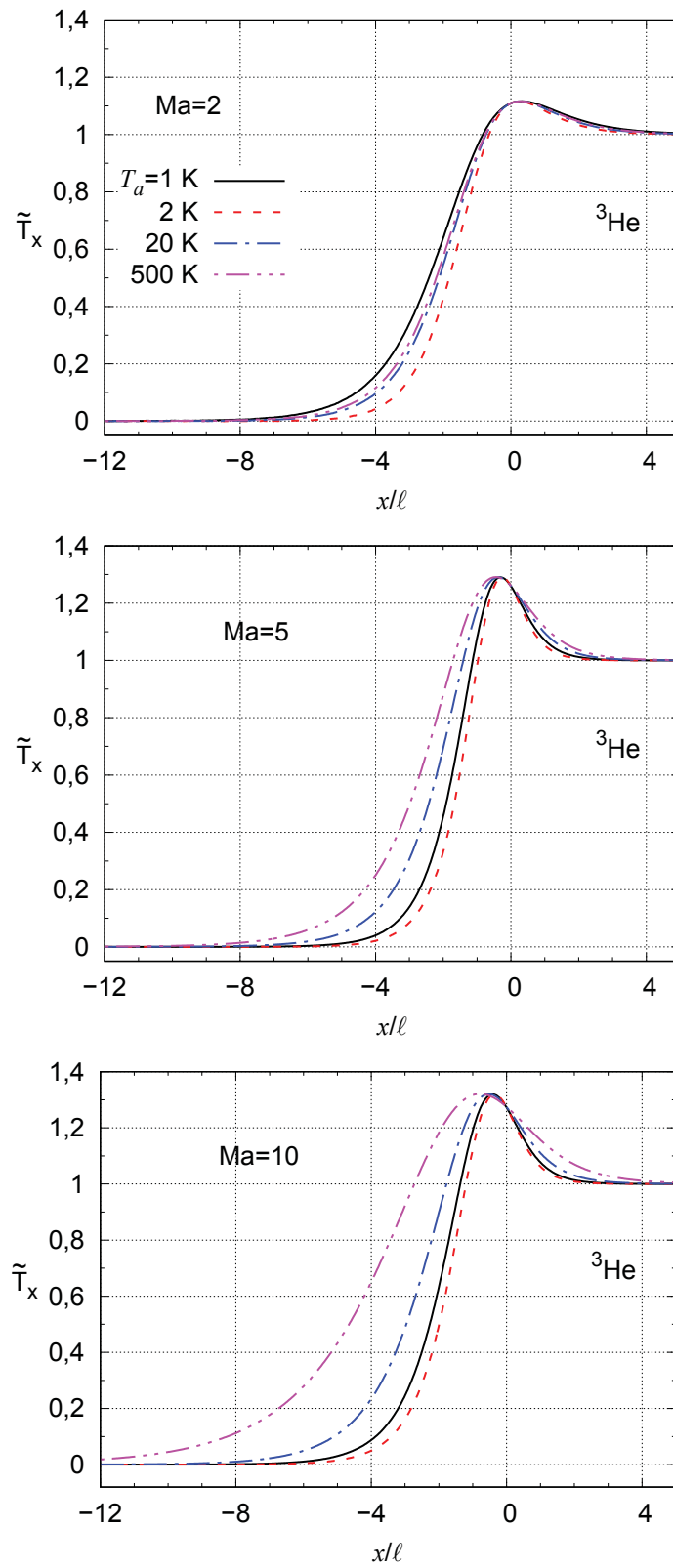


FIGURA 15 – TEMPERATURA PARALELA NORMALIZADA DO ^4He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

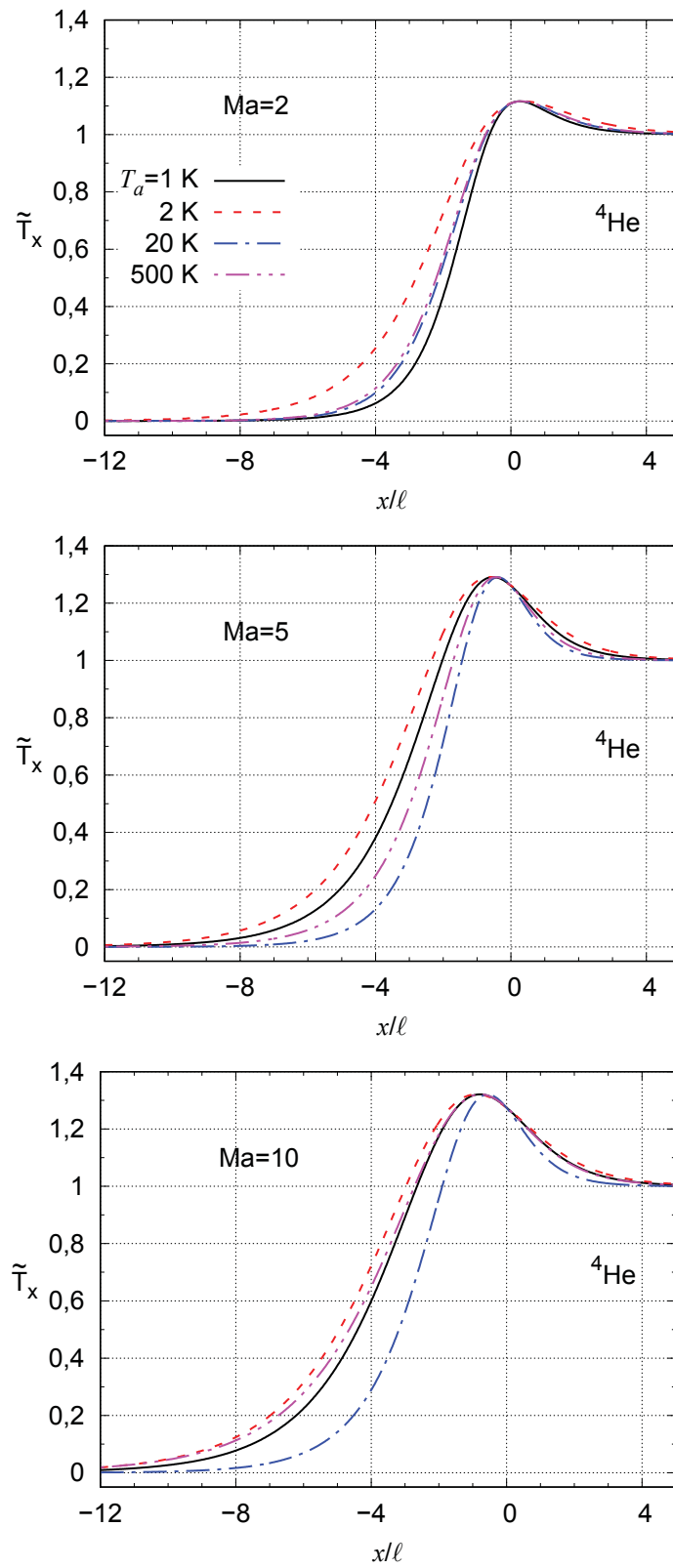
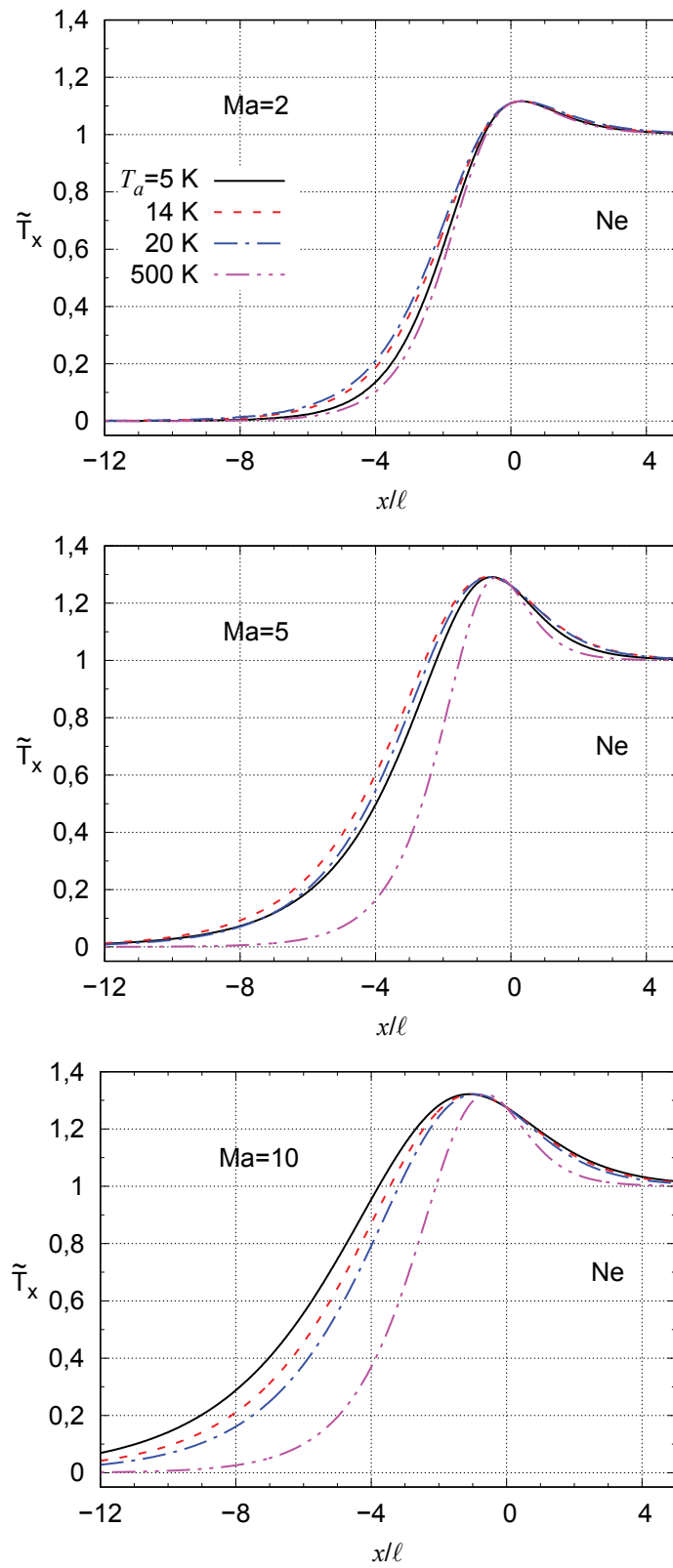


FIGURA 16 – TEMPERATURA PARALELA NORMALIZADA DO Ne EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO



com as equações (5.1) são apresentadas nas FIGURAS 17 e 18, respectivamente. Assim como para os gases leves Ne e He, os perfis de temperatura estão deslocados para a esquerda em relação aos perfis de densidade. O deslocamento da temperatura aumenta com o aumento do número de Mach e depende da temperatura T_a . As distribuições de densidade e de temperatura para o Kr e o Xe são muito similares às do Ar, por isso não são apresentadas.

A temperatura paralela T_x para o Ar é apresentada na FIGURA 19. A magnitude do *overshoot* depende do número de Mach, mas é independente da temperatura do escoamento antes da onda de choque T_a . A comparação dos *overshoots* nos gases estudados mostra que seu valor não depende da espécie do gás, mas está relacionado somente com o número de Mach antes da onda de choque.

O tensor pressão P_{xx} está relacionado à temperatura paralela T_x através da equação (2.23). O desvio relativo de P_{xx} da pressão local $p(x)$ é definido como

$$\Pi(x) = \frac{P_{xx}(x) - p(x)}{p(x)}. \quad (5.2)$$

Esta quantidade se anula longe da onda de choque, $x \rightarrow \pm\infty$, devido à equação (2.40). O desvio relativo P_{xx} está representado nas FIGURAS 20, 21 e 22, para o ^3He , o ^4He e o Ne, respectivamente. O desvio relativo Π tem fraca dependência da temperatura T_a e da espécie do gás para Mach 2, porém, para $\text{Ma} = 10$ a dependência com T_a e com a espécie do gás é maior. O valor máximo de Π depende somente do número de Mach, não havendo influência do gás nem da temperatura de equilíbrio. A posição do máximo está sempre nos valores negativos do eixo x e depende da temperatura T_a para os números de Mach 5 e 10.

O fluxo de calor local $q(x)$ pode ser extraído da lei de conservação de energia (2.38). Os valores numéricos são apresentados em termos do fluxo de calor adimensional, definido por

$$Q(x) = -\frac{q(x)}{(p_b - p_a)v_a}, \quad (5.3)$$

que é sempre positivo. O fluxo de calor adimensional $Q(x)$ em função da posição está representado nas FIGURAS 23, 24 e 25, para o ^3He , o ^4He e o Ne, respectivamente. O comportamento do fluxo de calor Q é similar ao do tensor pressão Π . Seu valor máximo depende somente do número de Mach, não havendo dependência com T_a nem com a

FIGURA 17 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO Ar EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

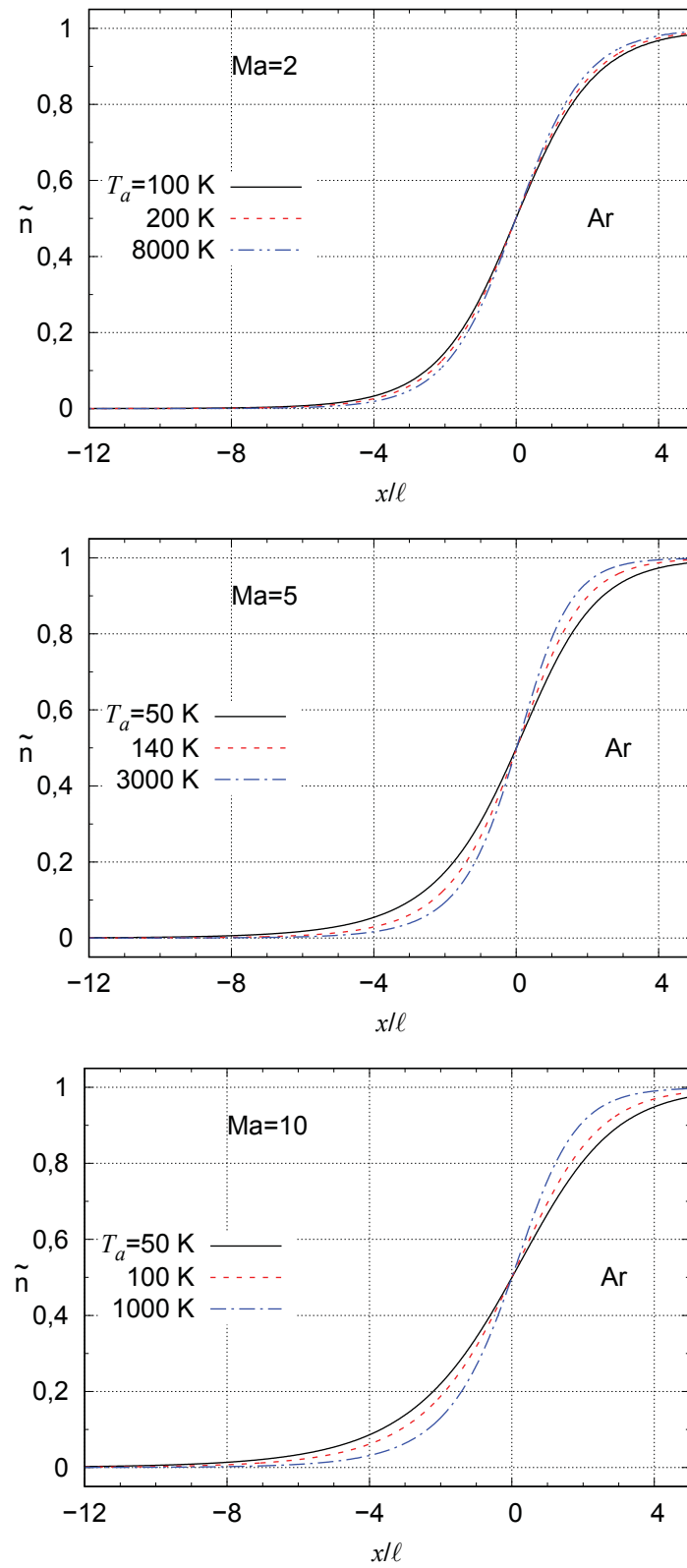


FIGURA 18 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO Ar EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

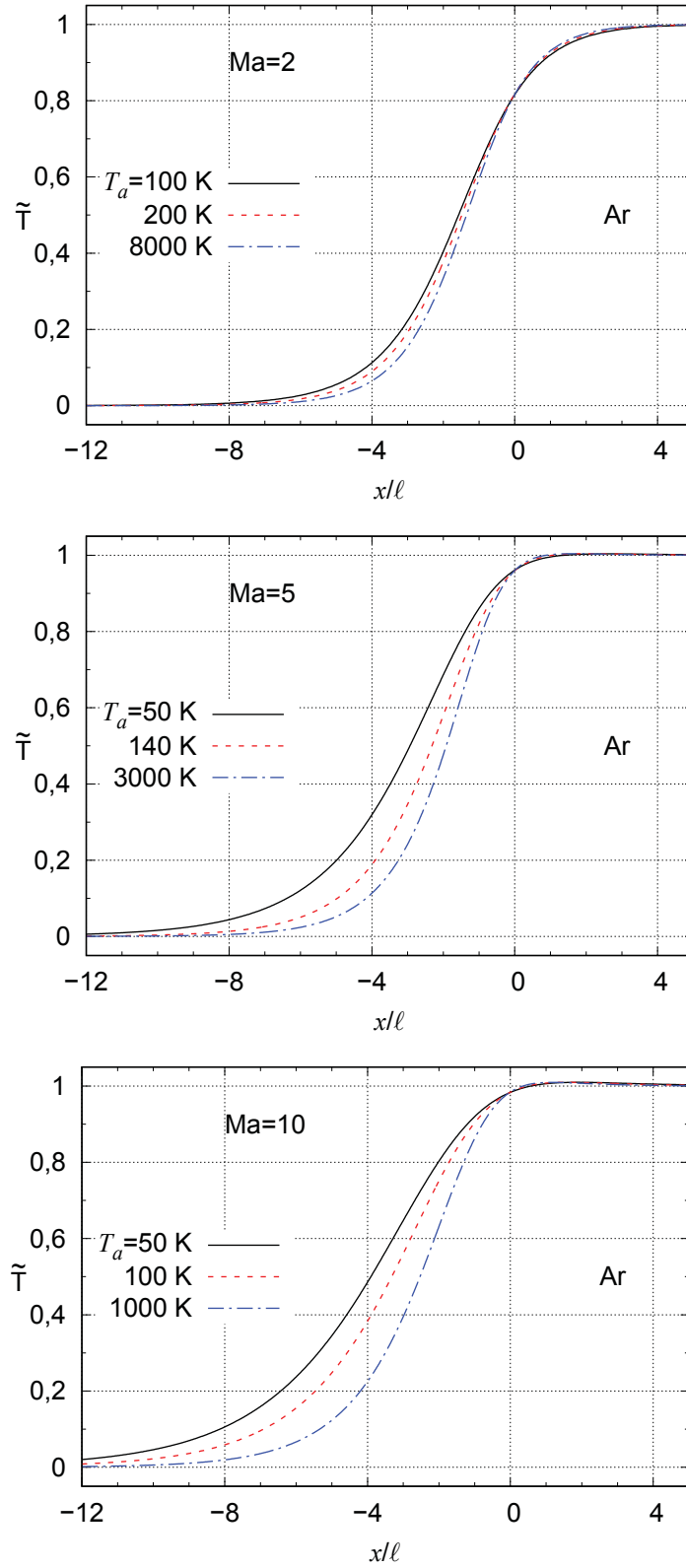


FIGURA 19 – TEMPERATURA PARALELA NORMALIZADA DO Ar EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

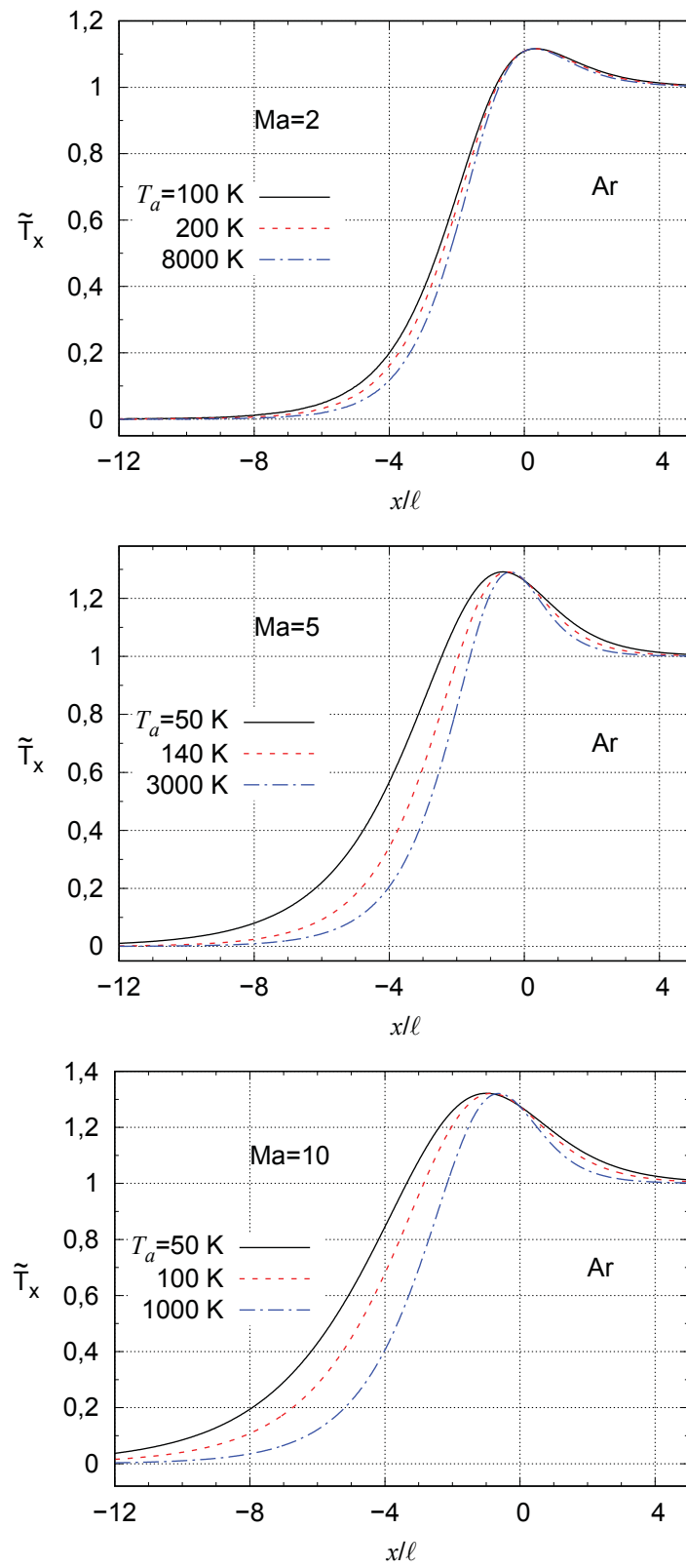


FIGURA 20 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO ^3He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

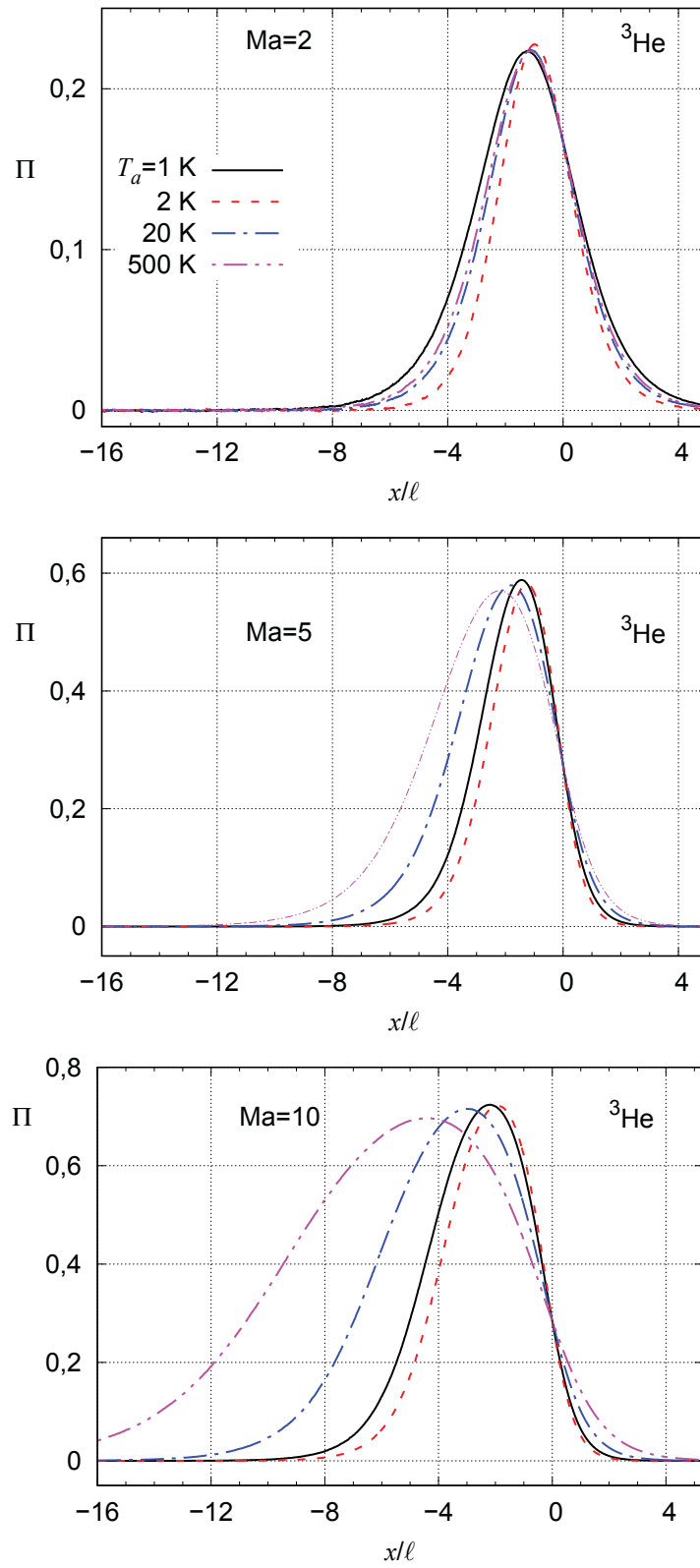


FIGURA 21 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO ^4He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

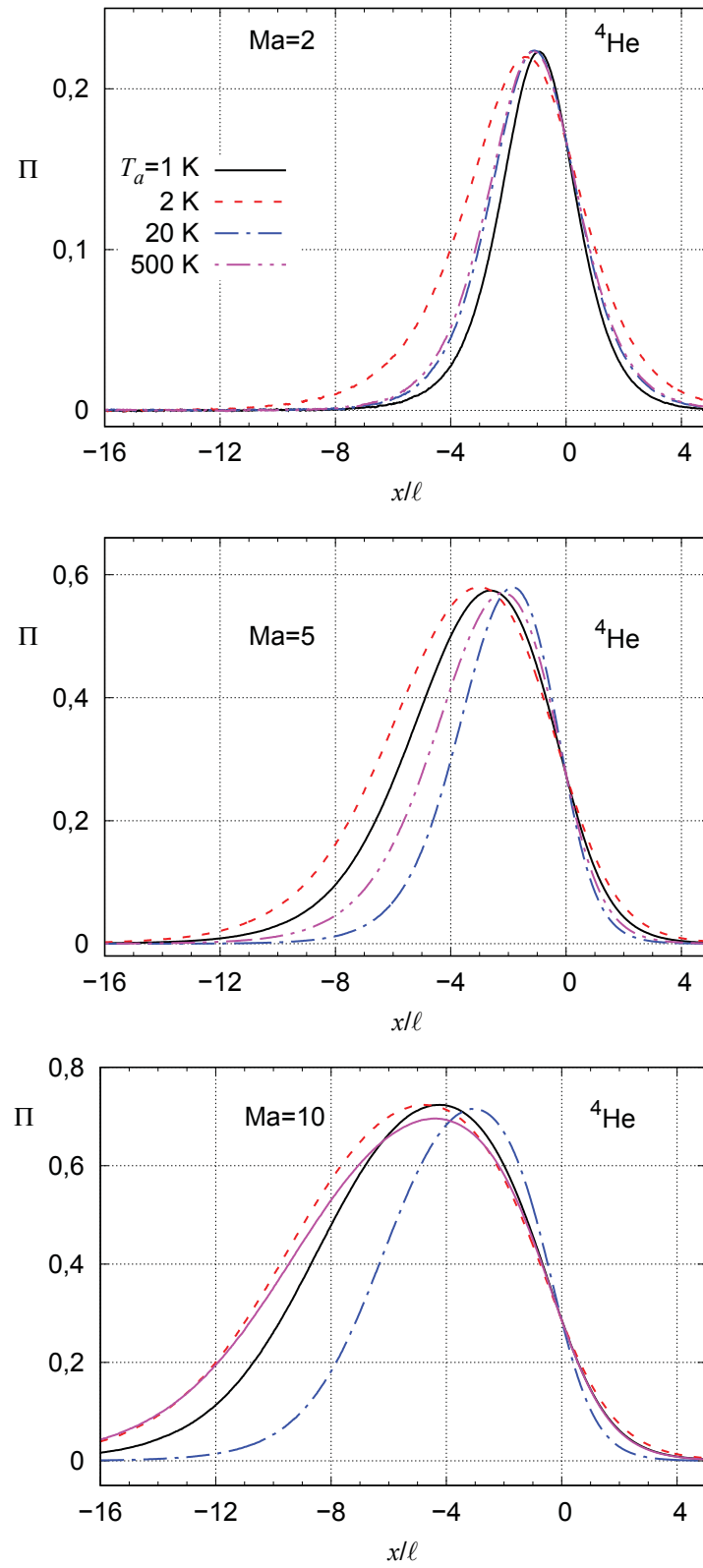
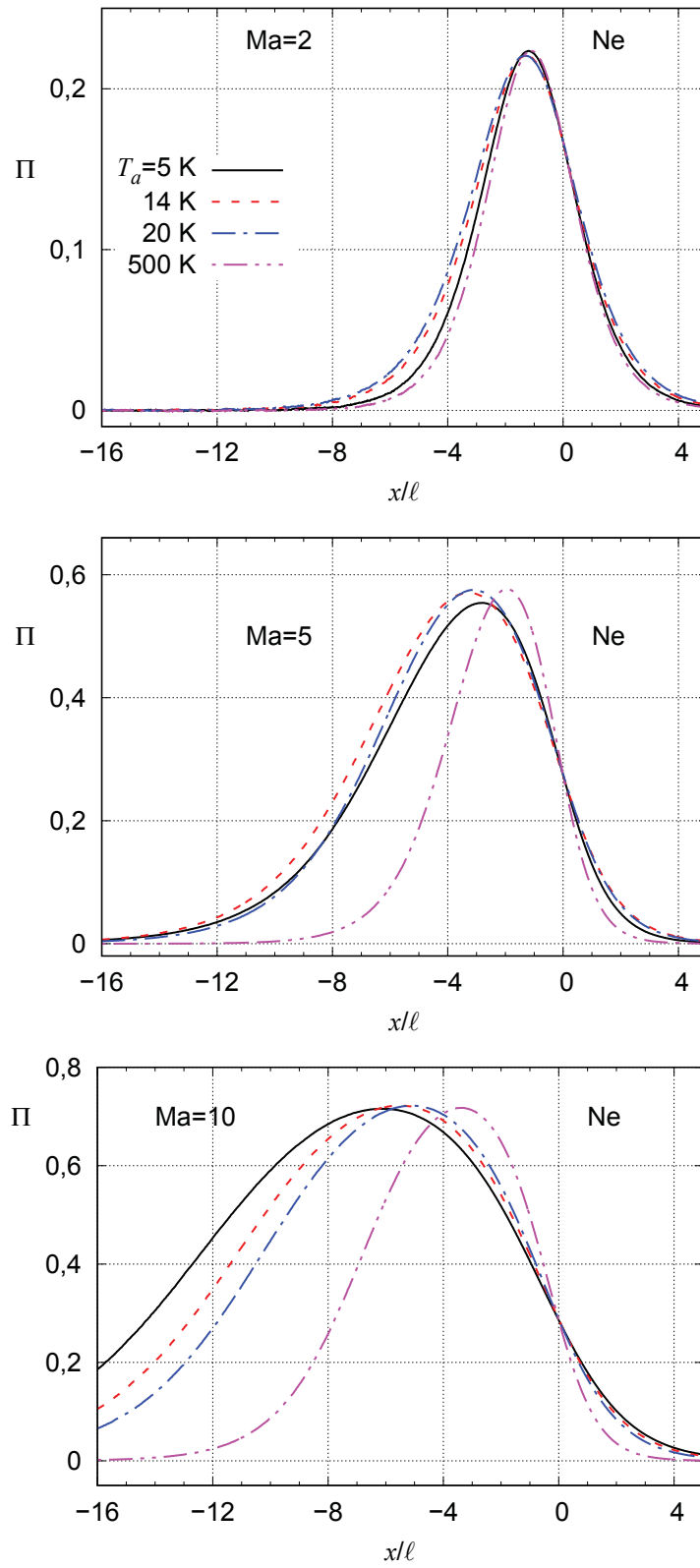


FIGURA 22 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL DO Ne EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a



espécie do gás. O máximo está sempre localizado à esquerda da origem no eixo x e depende da temperatura T_a .

5.1.2 Inclinações em função da temperatura

Para se obter as inclinações das curvas de densidade D , os resultados numéricos para a densidade foram interpolados pelo polinômio de terceira ordem

$$y(x) = a + bx + cx^2 + dx^3, \quad (5.4)$$

no qual a , b , c e d são os coeficientes de ajuste. O intervalo de x escolhido foi aquele no qual a função $n(x)$ se aproxima de uma linha reta. Obtidos os coeficientes, encontra-se a inclinação máxima D igualando-se a segunda derivada de (5.4) a zero, de onde se obtém x_0 ,

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 2c + 6dx_0 = 0 \Rightarrow x_0 = -\frac{c}{3d}, \quad (5.5)$$

que é o ponto onde a primeira derivada, dada por

$$\frac{dy}{dx} = b + 2cx + 3dx^2, \quad (5.6)$$

tem um valor máximo. Substituindo-se o valor de x_0 em (5.6), obtém-se a expressão da derivada máxima

$$\left| \frac{dy}{dx} \right|_{\max} = b - \frac{c^2}{3d}. \quad (5.7)$$

O ^3He é um gás de férmions e o ^4He é um gás de bósons, o fato de obedecerem a estatísticas diferentes, Fermi-Dirac para férmions e Bose-Einstein para bósons, leva a comportamentos fundamentalmente diferentes a baixas temperaturas. Para se avaliar este comportamento, as inclinações das curvas de densidade D calculadas com o uso do espalhamento quântico são apresentadas nas FIGURAS 26 e 27, para o He e o Ne, respectivamente. Os valores numéricos da inclinação D são apresentados nas TABELAS 21 e 22 do apêndice A. De modo a se avaliar a influência dos efeitos quânticos, também foram realizados cálculos usando-se a aproximação clássica nas interações intermoleculares. Para a comparação, tabelas de ângulos de espalhamento obtidas com o uso das colisões intermoleculares clássicas foram calculadas para os mesmos valores de velocidade relativa g_j usados no espalhamento quântico. A

FIGURA 23 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO ^3He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

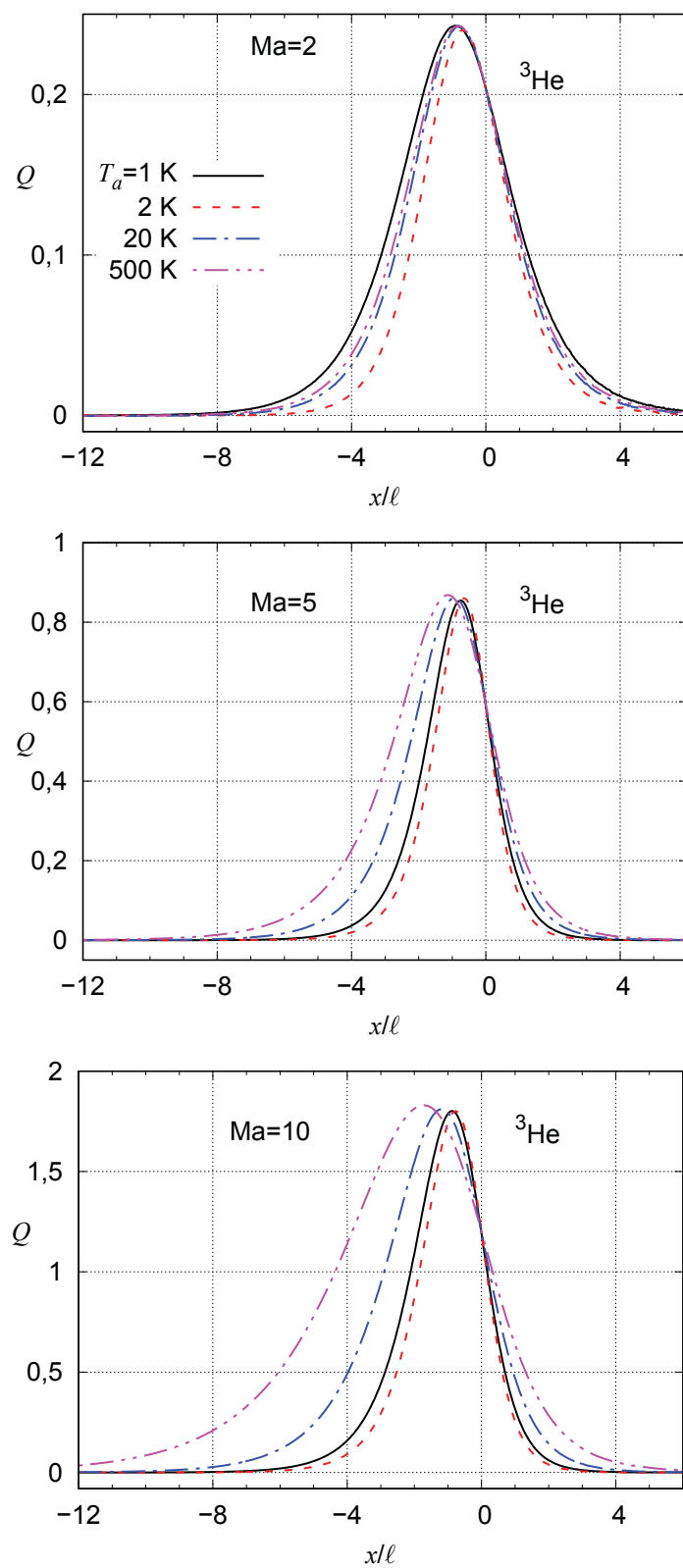


FIGURA 24 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO ^4He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a

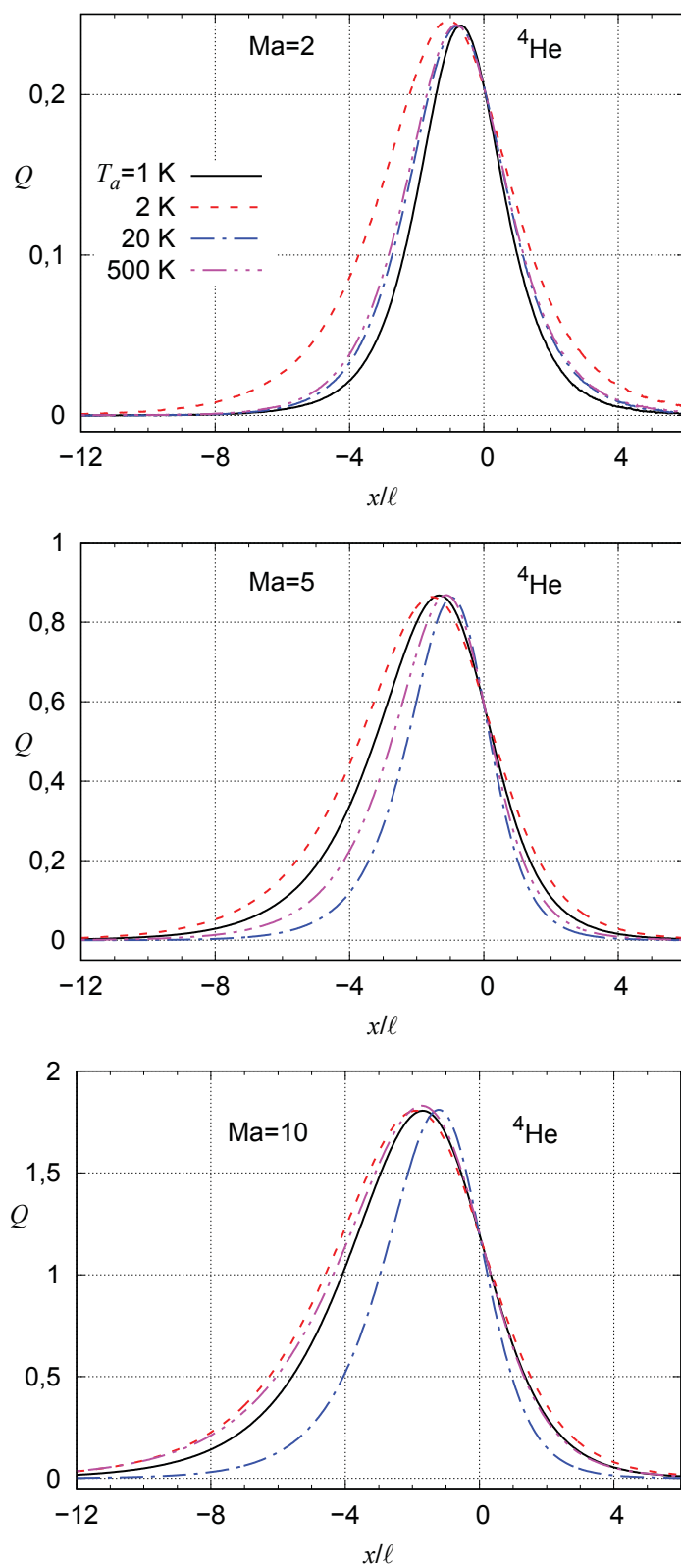
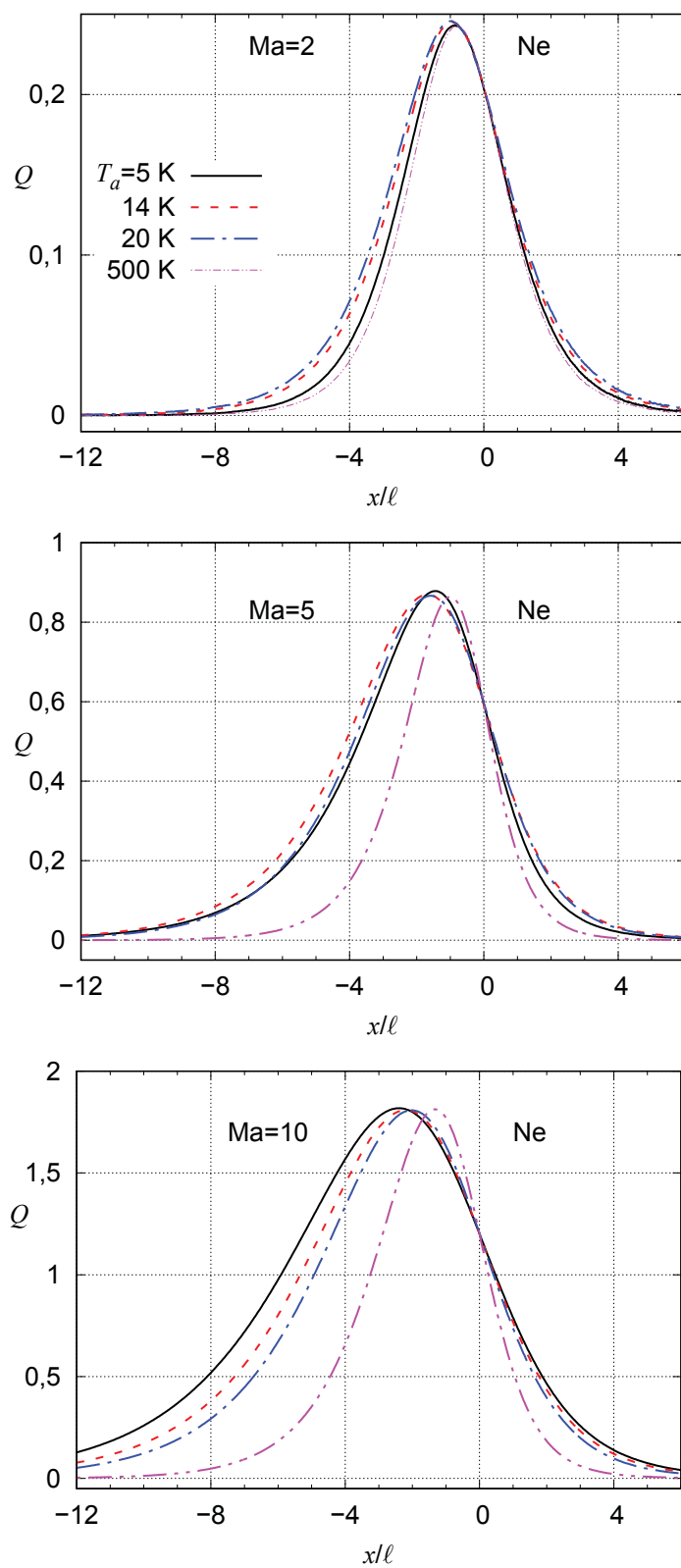


FIGURA 25 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL DO Ne EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS T_a



diferença relativa das inclinações obtidas através do espalhamento quântico e clássico, dada pela equação

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{D_{class} - D_{quant}}{D_{quant}}, \quad (5.8)$$

está apresentada nas Figuras 28 e 29 para o He e o Ne, respectivamente.

FIGURA 26 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T_a PARA O ^3He E O ^4He

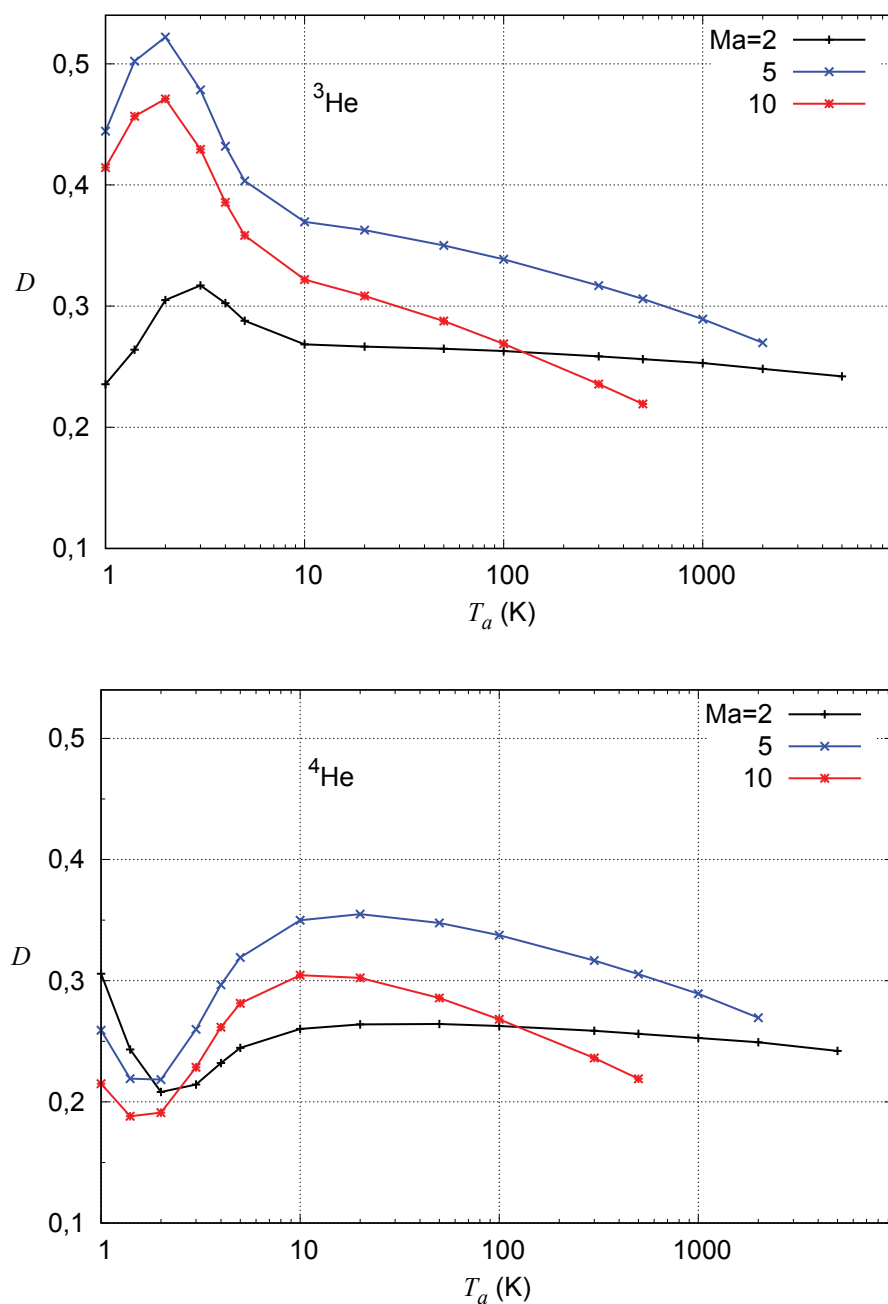
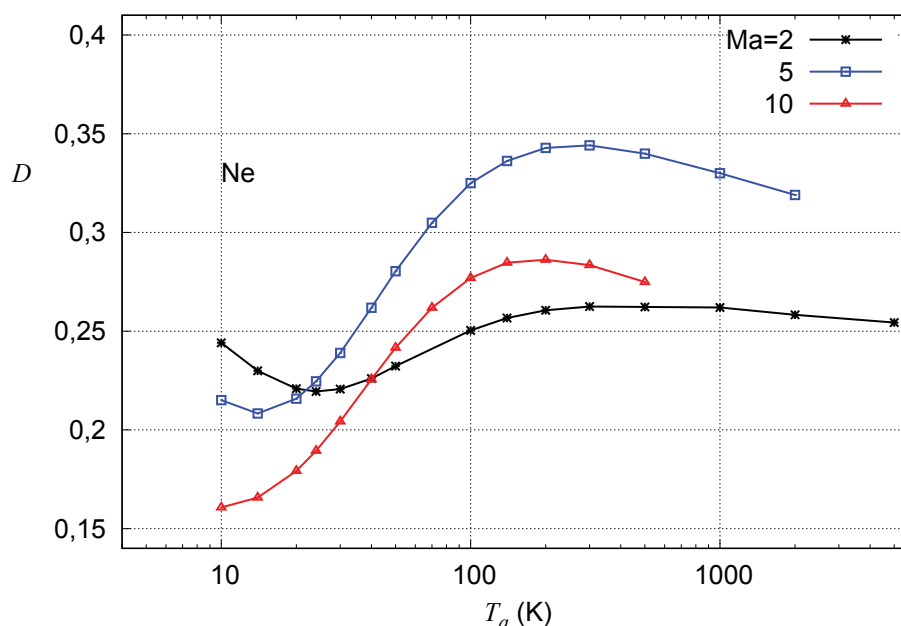


FIGURA 27 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE NO Ne EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T_a



Os resultados para o He apresentados na FIGURA 26 mostram que a diferença nas inclinações do ^3He e do ^4He ultrapassa o erro computacional de 0,5% para temperaturas $T_a \leq 50$ K. Para todas as temperaturas maiores do que 50 K, as inclinações são as mesmas para os férmions ^3He e os bósons ^4He . De acordo com a FIGURA 28, o intervalo de temperatura com influência significativa dos efeitos quânticos depende do número de Mach. A diferença entre as aproximações clássica e quântica excede o erro numérico de 0,5% nos seguintes intervalos de temperatura do escoamento antes da onda de choque $T_a \leq 100$ K, $T_a \leq 20$ K e $T_a \leq 5$ K para o número de Mach 2, 5 e 10, respectivamente. A condição na qual os efeitos quânticos excedem 0,5% pode ser expressa em termos da temperatura do gás depois da onda de choque $T_b \leq 200$ K para todos os valores de número de Mach. A divergência entre as inclinações D dos dois isótopos ^3He e ^4He atinge 140% em $T_a = 2$ K para $Ma = 5$ e 10. A diferença do valor de D obtido com o espalhamento quântico daquele obtido com o espalhamento clássico atinge 230% para o ^3He e 60% para o ^4He .

A dependência da inclinação D com a temperatura não é monotônica. O isótopo ^3He tem um máximo próximo de $T_a = 2$ K enquanto o ^4He tem um mínimo nesta mesma

FIGURA 28 – DIFERENÇA RELATIVA DA INCLINAÇÃO D OBTIDA ATRAVÉS DAS APROXIMAÇÕES CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA O He

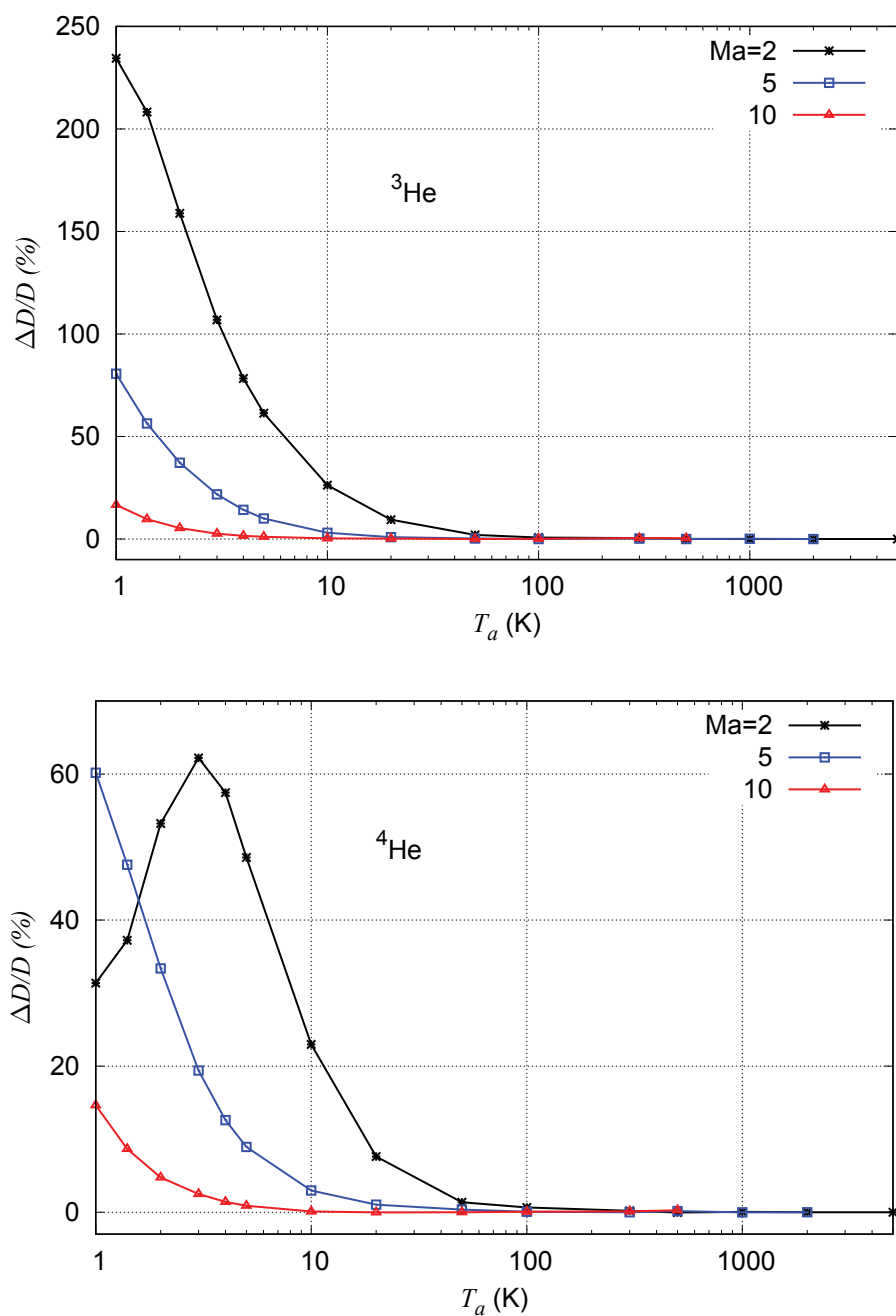
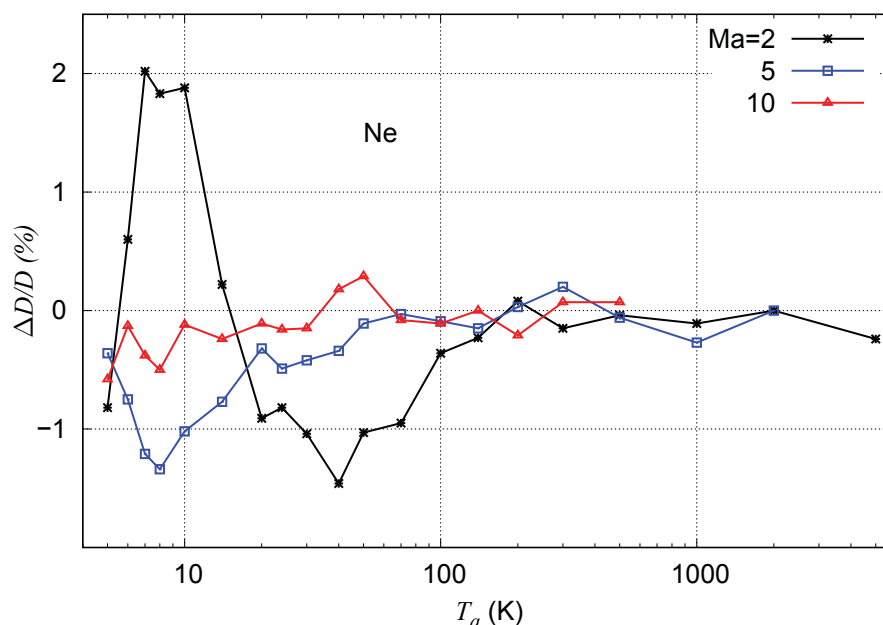


FIGURA 29 – DIFERENÇA RELATIVA DA INCLINAÇÃO D OBTIDA ATRAVÉS DAS APROXIMAÇÕES CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA O Ne



temperatura. O isótopo ^4He tem um máximo a uma temperatura próxima de $T_a = 20$ K. A diferença relativa da inclinação no intervalo de temperatura considerado é máxima para $Ma = 10$ e igual a 114% e 62% para o ^3He e o ^4He , respectivamente.

As inclinações das curvas de densidade de ondas de choque no Ne apresentadas na FIGURA 27 têm um comportamento completamente diferente do He. Elas possuem uma dependência ondulatória com a temperatura para $Ma = 2$ e 5. A inclinação para $Ma = 10$ tem um máximo próximo de $T_a = 200$ K e decresce acentuadamente com a temperatura. A variação relativa da inclinação devido à temperatura é de 20%, 65% e 85% para $Ma = 2$, 5 e 10, respectivamente. Como esperado, a influência dos efeitos quânticos no Ne é menor do que no He. A diferença relativa das inclinações D apresentadas na FIGURA 29 mostram uma discrepância significativa entre a aproximação clássica e a quântica para $Ma = 2$ no intervalo de temperatura $T_a \leq 100$ K. A diferença pode ser tanto negativa quanto positiva, mas não excede 2%. Para $Ma = 5$, a divergência máxima entre as duas aproximações é de 1,3%. Para $Ma = 10$, a diferença nunca excede o erro numérico de 0,5%.

A TABELA 5 contém a razão t_c/t_q entre o tempo computacional necessário

para se simular a onda de choque através do uso das interações clássicas t_c e o tempo de cálculo utilizando-se interações quânticas t_q . A tabela mostra que o uso do espalhamento quântico para temperaturas nas quais não há influência de efeitos quânticos reduz em quase duas vezes o esforço computacional para se simular ondas de choque, fornecendo os mesmos resultados do espalhamento clássico. O cálculo clássico demanda aproximadamente 15 horas (Cluster SGI Altix do Centro de super-computação CESUP/UFRGS e Cluster LCPAD/UFPR), utilizando-se a interface de trocas de mensagens MPI, que permite o processamento em memória distribuída, sendo utilizados 25 processadores em cada simulação. No caso clássico, a seção de choque não é bem definida. A escolha do parâmetro de impacto limite de $3d$, onde d é a distância na qual o potencial é nulo $U(d) = 0$, que resulta em uma seção de choque constante, implica em um volume maior de colisões calculadas. No caso quântico, a seção de choque para cada colisão é calculada previamente e resulta em valores relativamente menores, o que permite que se obtenha o resultado final com menor número de colisões intermoleculares e em um tempo menor.

TABELA 5 – RAZÃO ENTRE OS TEMPOS COMPUTACIONAIS UTILIZANDO-SE O ESPALHAMENTO CLÁSSICO t_c E QUÂNTICO t_q

T_a K	t_c/t_q		
	^3He	^4He	Ne
300	1,9	1,7	1,7
500	2,3	2,2	1,7
1000	2,2	2,1	1,7
5000	2,4	2,9	1,7

As inclinações D para os números de Mach 2, 5 e 10 para os gases Ne, Ar, Kr e Xe são apresentadas em função da temperatura T_a na FIGURA 30. Os valores numéricos utilizados para gerar a FIGURA 30 são apresentados na TABELA 23 do Apêndice B. As funções $D = D(T_a)$ desses gases são completamente diferentes daquelas obtidas para o He. As figuras mostram que as inclinações D para os gases nobres pesados são sensíveis à temperatura do escoamento antes da onda de choque T_a . As inclinações para o número de Mach 2 no Ne, Ar, Kr e Xe têm um mínimo próximo da temperatura $T_a = 24$ K, 90 K, 120 K e 160 K, respectivamente. Coincidentemente,

esses valores são próximos das temperaturas do ponto triplo T_{tr} , dadas pela TABELA 4. As inclinações atingem os valores máximos na temperatura de 300 K no Ne e no intervalo de temperatura de 1000 K a 3000 K nos demais gases. As inclinações máximas calculadas são de aproximadamente 0,3, o que representa uma espessura mínima de aproximadamente $L = \ell/D = 3\ell$. Isto significa que são necessárias, no mínimo, três colisões intermoleculares até o que o gás atinja o estado final de equilíbrio. A partir do máximo, as inclinações diminuem com o aumento da temperatura T_a . Esta inversão no comportamento parece indicar que, para um determinado valor de temperatura T_a , a conversão de energia cinética do movimento hidrodinâmico em energia cinética de movimento aleatório, ou seja, em calor, se torna mais lenta, exigindo que as partículas sofram maior número de colisões até atingir o estado final de equilíbrio, a uma temperatura T_b .

As inclinações para $Ma = 5$ possuem o mesmo comportamento qualitativo observado para $Ma = 2$, mas atingem os pontos mínimos e máximos em temperaturas menores T_a . As inclinações para $Ma = 10$ não apresentam mínimos no intervalo considerado, mas atingem o máximo no intervalo entre $200\text{ K} \leq T_a \leq 1000\text{ K}$. Um aspecto curioso observado na FIGURA 30 é a similaridade entre as curvas $D(T_a)$ desses gases, apenas apresentando um deslocamento para a direita conforme a massa atômica do gás aumenta.

As diferenças relativas das inclinações $\Delta D/D = (D_{max} - D_{min})/D_{min}$ devido à variação da temperatura são apresentadas na TABELA 6. As diferenças são significativas mesmo para Mach 2, apresentando uma variação máxima de 20% no Ne. As maiores diferenças entre os valores máximos e mínimos das inclinações ocorrem para Mach 10 e atingem 77% no Ar, o que indica uma influência significativa da temperatura antes da onda de choque na sua estrutura interna. O Xe é o gás que apresenta menor variação nas inclinações em função da temperatura T_a .

5.1.3 Inclinações em função do número de Mach

As inclinações em função do número de Mach para o He, Ne, Ar, Kr e Xe são apresentadas na FIGURA 31 para nove valores de números de Mach entre 2 e 10. A

FIGURA 30 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T_a PARA OS NÚMEROS DE MACH 2, 5 E 10 PARA O Ne, Ar, Kr E Xe

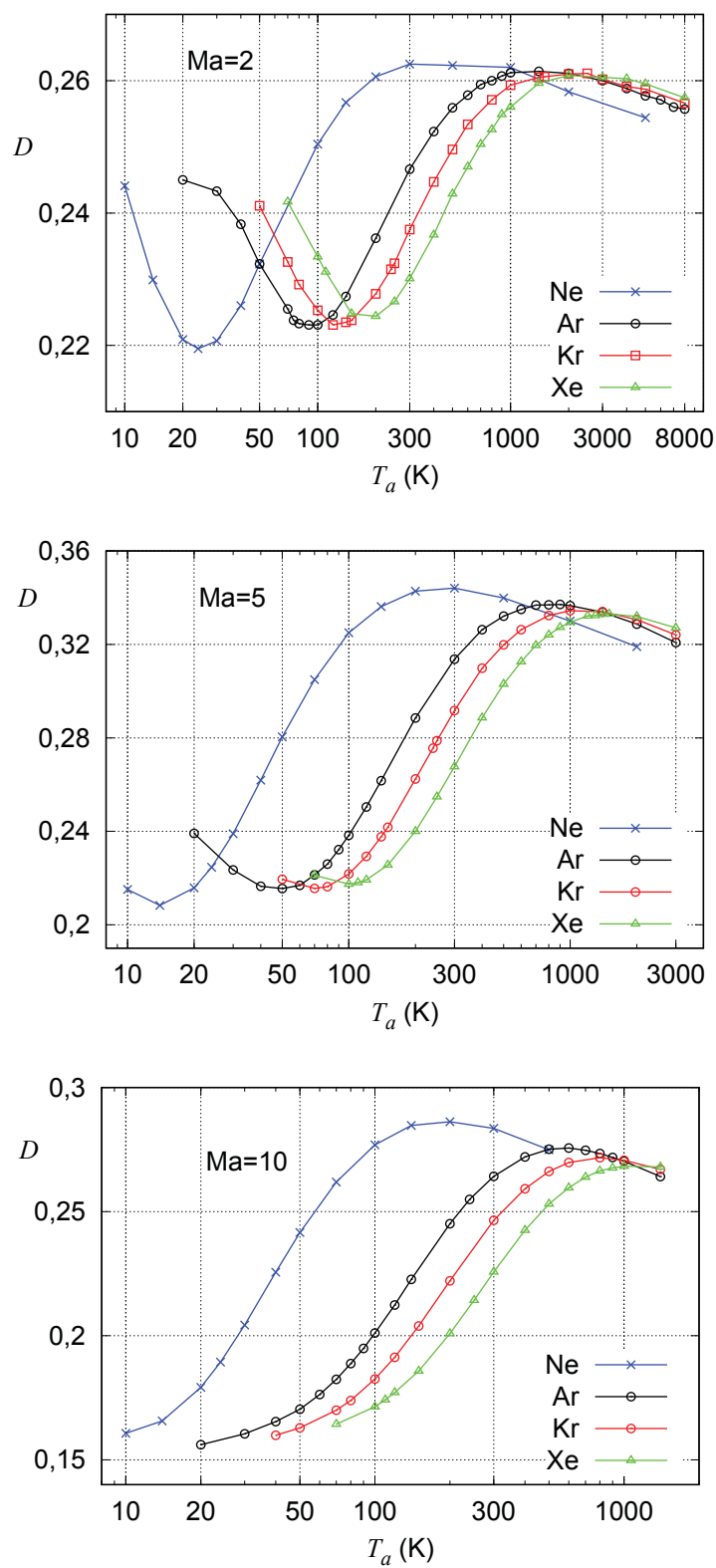
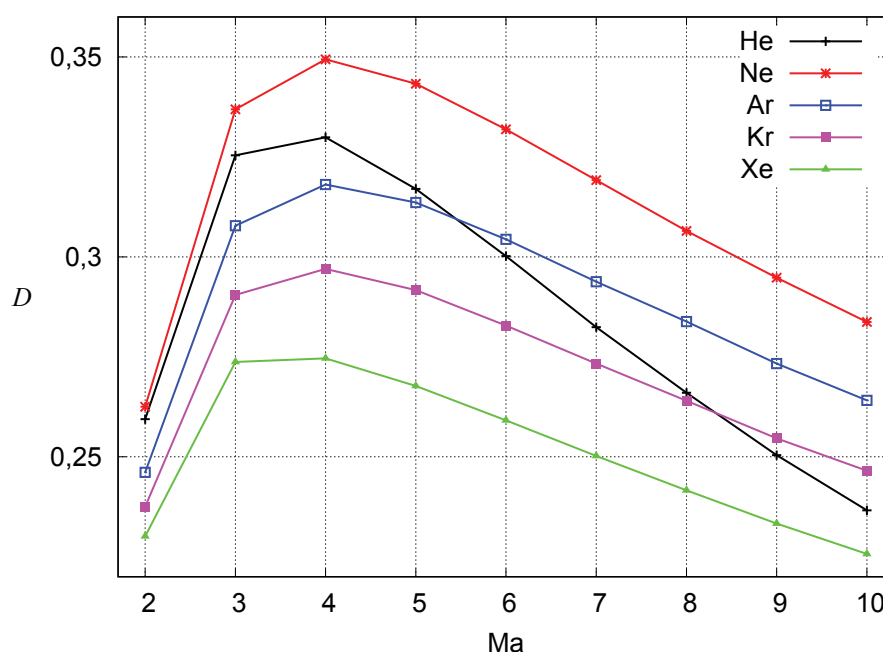


TABELA 6 – DIFERENÇA RELATIVA NAS INCLINAÇÕES DAS DISTRIBUIÇÕES DE DENSIDADE $\Delta D/D = (D_{max} - D_{min})/D_{min}$

Ma	$\Delta D/D (\%)$			
	Ne	Ar	Kr	Xe
2	20	17	17	16
5	65	56	55	53
10	70	77	70	56

temperatura antes da onda de choque é igual a 300 K para todos os números de Mach. Os valores numéricos utilizados para gerar a figura são apresentados na TABELA 24 do Apêndice A.

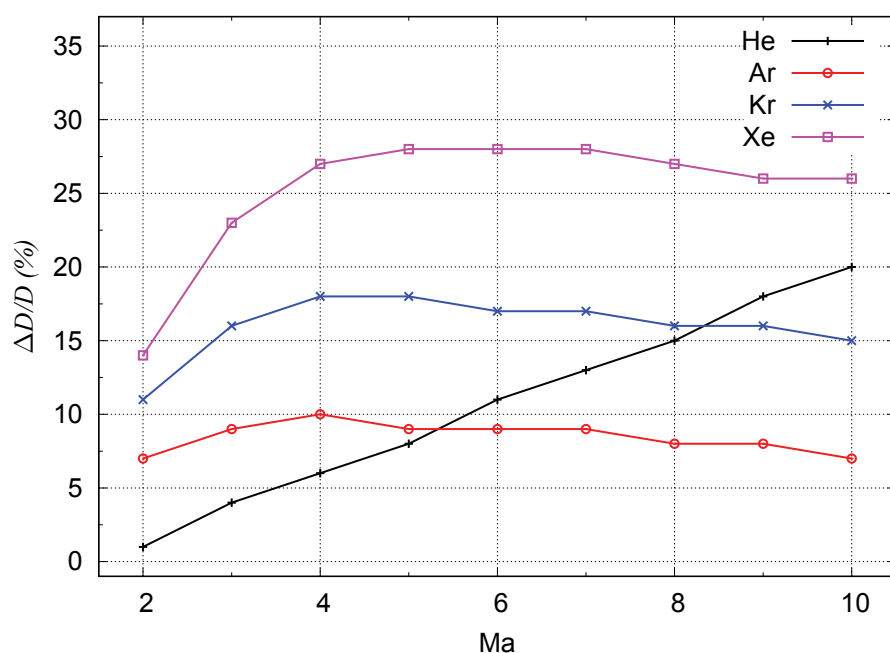
FIGURA 31 – INCLINAÇÕES D DAS ONDAS DE CHOQUE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma PARA O He, Ne, Ar, Kr E Xe



O comportamento das inclinações é qualitativamente parecido para todos os gases considerados, mas quantitativamente diferente. As inclinações de todas as curvas crescem a partir de Mach 2 até atingir um valor máximo em Mach 4. As inclinações do Ne são sempre as maiores entre todos os gases, apesar de sua massa molecular ser maior do que a do He e menor do que a das demais espécies. Em todo o intervalo, as inclinações do Xe são as menores. As inclinações do He são maiores do que

as do Ar, Kr e Xe até aproximadamente Mach 5. Para números de Mach iguais ou maiores do que 6, as inclinações do He diminuem mais acentuadamente do que a dos demais gases, cruzando as curvas destes três gases. As curvas dos gases Ar, Kr e Xe são muito semelhantes, apenas apresentando uma diminuição das inclinações conforme a massa molecular aumenta. A diferença entre as inclinações para um dado número de Mach é de aproximadamente 0,02 entre as curvas do Ar e do Kr, e entre as curvas do Kr e do Xe, para números de Mach entre 3 e 10. Para Mach 2, a diferença entre as inclinações destes três gases é de 0,01. A diferença relativa na inclinação D dos perfis de densidade dos gases He, Ar, Kr e Xe para as inclinações do Ne, $\Delta D = (D_{Ne} - D)/D$, está apresentada na FIGURA 32. Para o He, ela sempre cresce e atinge 20% em $Ma = 10$, enquanto para o Ar fica abaixo de 10%, para o Kr abaixo de 18% e para o Xe abaixo de 28%.

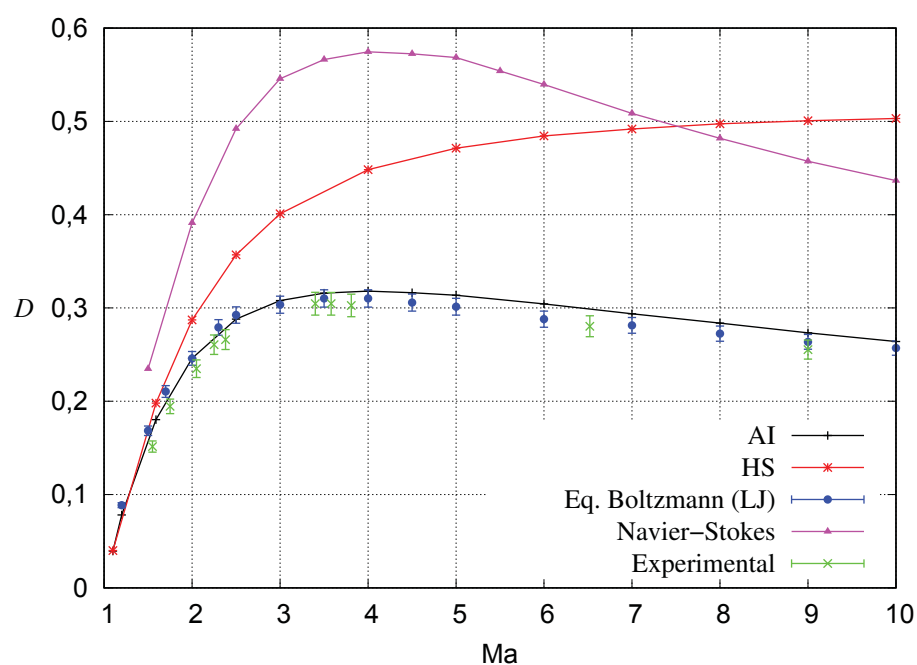
FIGURA 32 – DIFERENÇA RELATIVA DAS INCLINAÇÕES DAS ONDAS DE CHOQUE NO He, Ar, Kr E Xe PARA O Ne, $\Delta D = (D_{Ne} - D)/D$ EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma



O comportamento das inclinações destes gases nobres em função do número de Mach sugere uma forte dependência com o potencial de interação intermolecular, e, conseqüentemente, com a espécie do gás. As FIGURAS 33 e 34 apresentam as

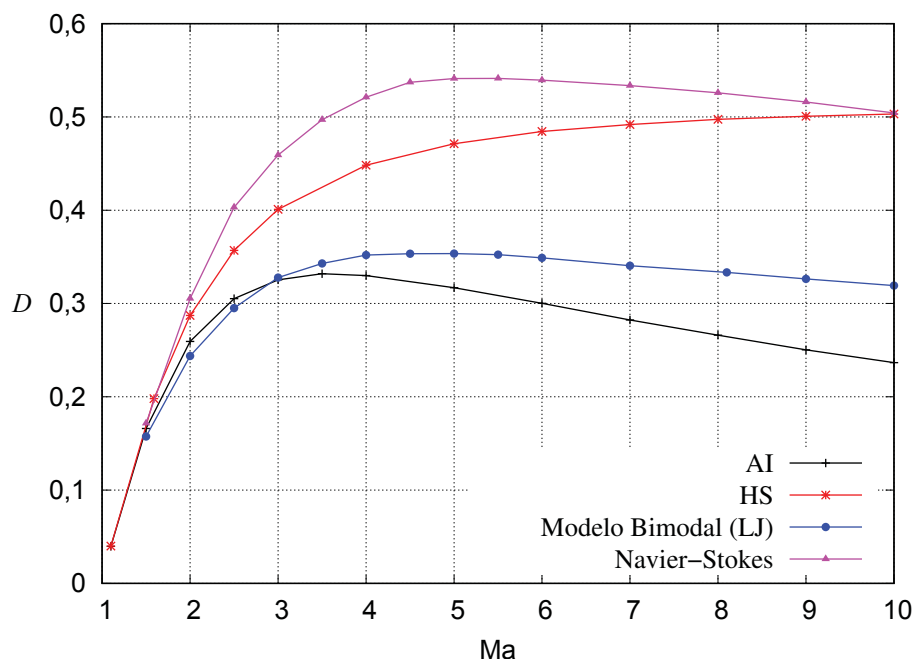
inclinações máximas adimensionais dos perfis de densidade D a uma temperatura antes da onda de choque de $T_a = 300$ K em função do número de Mach para o argônio e para o hélio, respectivamente. Nessas figuras, os resultados calculados a partir do método DSMC com potenciais *ab initio* (AI) são comparados com os resultados para o potencial de esferas rígidas (HS) calculados através do método DSMC. Na FIGURA 33 são apresentados também os resultados de Dodulad e Tcheremissine [14] obtidos através da solução da Equação de Boltzmann com o potencial de Lennard-Jones (LJ), os resultados da solução das equações de Navier-Stokes de Elizarova et al. [112] e os resultados experimentais de Alsmeyer [26] no Ar. Na FIGURA 34 são apresentados os resultados de Muckenfuss [16] para o modelo de Mott-Smith com o potencial de Lennard-Jones (LJ) e os resultados da solução das equações de Navier-Stokes de Elizarova et al. [112] para o He. Resultados experimentais para o hélio são muito escassos, portanto, apenas comparações com resultados teóricos são apresentadas.

FIGURA 33 – COMPARAÇÃO DAS INCLINAÇÕES D NO Ar: AI - POTENCIAL *AB INITIO*; HS - POTENCIAL DE ESFERAS RÍGIDAS; EQUAÇÃO DE BOLTZMANN PARA O POTENCIAL DE LENNARD-JONES (LJ) [14]; RESULTADOS EXPERIMENTAIS [26]; SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE NAVIER-STOKES [112]



Para o potencial AI, a inclinação D cresce com o número de Mach até atingir um valor máximo em $Ma = 4$. A espessura mínima das ondas de choque em ambos

FIGURA 34 – COMPARAÇÃO DAS INCLINAÇÕES D NO He: AI - POTENCIAL *AB INITIO*; HS - POTENCIAL DE ESFERAS RÍGIDAS; MODELO BIMODAL DE MOTT-SMITH PARA O POTENCIAL DE LENNARD-JONES (LJ) [16]; SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE NAVIER-STOKES [112]



os gases é de $L = \ell/D \approx 3\ell$. Novamente, a limitação de no mínimo três colisões intermoleculares para que se atinja o estado de equilíbrio após a onda de choque é observada. Após este ponto as inclinações diminuem com o aumento do número de Mach. Para o potencial HS, que não exige a determinação do gás que está sendo simulado, a inclinação sempre cresce com o número de Mach. Para Ma pequeno a divergência entre as inclinações obtidas com ambos os potenciais é de cerca de 1%. Essa diferença aumenta para os demais valores de Ma e atinge 70% para Mach 10 no argônio e 80% no hélio. No argônio, os resultados experimentais de Alsmeyer [26] indicam uma inclinação máxima para $Ma = 3,4$. De acordo com os resultados da equação de Boltzmann para o potencial LJ [14], D é maior para $Ma = 4$. Para o hélio, conforme os resultados do modelo bimodal para o potencial LJ [16] e das equações de Navier-Stokes [112], o máximo ocorre em $Ma = 5$. Até este momento, não está claro o motivo da inversão das inclinações das ondas de choque para números de Mach próximos a 4.

Na FIGURA 33, na maioria dos casos, os valores de D obtidos nesta Tese

diferem daqueles obtidos por Dodulad e Tcheremissine [14] dentro da incerteza de 3% declarada pelos autores da Referência [14]. No intervalo $5 \leq Ma \leq 9$, a diferença excede 3% e atinge 5,7%, que pode estar associada à diferença entre os potenciais de interação utilizados. Alsmeyer [26] declara uma incerteza de 4% nas espessuras das ondas de choque de seus experimentos. Os resultados obtidos nesta Tese estão em concordância com os resultados de Alsmeyer dentro da incerteza experimental no intervalo $Ma < 4$. No entanto, a discrepância atinge 6,7% em $Ma = 9$. Alsmeyer menciona em seu trabalho fontes adicionais de incertezas, como um erro de 3% devido ao aumento na densidade depois da onda de choque, um erro de 1,3% devido às medidas de pressão e temperatura da frente de onda, entre outros erros menores. Portanto, a incerteza total do experimento pode ser maior do que os 4% declarados, porém é difícil avaliar o valor final.

Como esperado, os resultados obtidos a partir das equações de Navier-Stokes por Elizarova et al. [112], diferem significativamente dos resultados obtidos através do método DSMC em ambos os gases. A divergência para o argônio permanece em torno de 40% em todo o intervalo de números de Mach, exceto para $Ma = 1,5$ quando a divergência é de 29%. Para o hélio, os resultados para o número de Mach igual a 1,5 divergem de apenas 3%, mas a divergência passa de aproximadamente 15%, quando $Ma = 2$, até mais de 50% quando $Ma = 10$. De fato, como a espessura da onda de choque tem a ordem de grandeza do livre caminho médio, a teoria hidrodinâmica não tem mais validade, pois é baseada na hipótese de que os gradientes termodinâmicos são pequenos e de que o livre caminho médio é pequeno em relação a distância na qual mudanças significativas ocorrem no gás [13].

Os resultados de Muckenfuss [16] para o modelo bimodal com base no potencial LJ, apresentam maior concordância para números de Mach menores que 4. A melhor concordância ocorre para $Ma = 3$, quando os resultados divergem de menos de 1%. A partir de $Ma = 4$ as curvas se afastam cada vez mais, chegando a uma divergência de aproximadamente 25% em $Ma = 10$. Esses resultados confirmam que o modelo bimodal de Mott-Smith é melhor para números de Mach pequenos.

Sharipov e Strapasson analisaram a influência do potencial de interação intermolecular em alguns problemas como o escoamento de Couette em misturas He-Ar

[178], a transferência de calor nas misturas He-Ar confinadas entre duas placas paralelas [179] e o escoamento de gases rarefeitos através de orifícios [180] utilizando a simulação direta de Monte Carlo com a implementação de potenciais AI. A comparação dos resultados com aqueles obtidos para o potencial HS mostrou que a dependência com a espécie do gás é fraca para estes problemas. A diferença percentual na tensão de cisalhamento das misturas He-Ar do potencial AI para o HS, por exemplo, para vários regimes de escoamento, não ultrapassa 1% [178]. O desvio relativo do fluxo de calor para os dois potenciais atinge no máximo 8% quando analisados diferentes regimes de rarefação e frações molares da mistura He-Ar. Para o gás único, o desvio é ainda menos significativo, atingindo no máximo 1% [179]. Para o problema do fluxo de massa através de um orifício em gases únicos no He, Ar e Kr, o desvio relativo entre os resultados para os dois potenciais fica aproximadamente igual ou menor do que 1% quando analisados vários regimes de rarefação [180]. No problema da estrutura das ondas de choque, no entanto, observa-se forte influência da espécie do gás, ou seja, do potencial de interação intermolecular. As inclinações das ondas de choque, que dependem diretamente das viscosidade calculadas *ab initio*, apresentam desvios dos valores calculados através do potencial de esferas rígidas que chegam a 80%. Além disso, a diferença nas inclinações entre gases diferentes também é significativa, atingindo até 28% no caso Ne e do Xe, como mostrou a FIGURA 32. A forte dependência da inclinação com a espécie do gás no problema das ondas de choque em relação aos outros problemas estudados anteriormente se deve aos grandes gradientes de temperatura observados nos escoamentos supersônicos.

5.2 MISTURAS GASOSAS

Foram realizados cálculos numéricos para números de Mach no intervalo de 1,5 a 10, para uma temperatura de equilíbrio do escoamento antes da onda de choque de $T_a = 300$ K, utilizando-se o potencial *ab initio* e colisões clássicas. As misturas de He e Ar utilizadas continham as seguintes frações molares de He no gás em equilíbrio: 0,25, 0,5, 0,75, 0,8, 0,9 e 0,95. Para as colisões He-He foi utilizado o potencial calculado por Hellmann et al. [149] dado pela equação (2.87), para Ar-Ar o potencial de Vogel et al.

[153] dado por (2.86) e para as colisões He-Ar o potencial de Cybulski e Toczyłowski [94] dado por (2.88).

Os cálculos numéricos foram realizados assumindo-se o domínio computacional $X/\ell = 100$, dividido em $N_x = 5000$ células de tamanhos iguais e simulando $N_a = 10^4$ partículas por célula no escoamento antes da onda de choque. A simulação de escoamentos em misturas exige um intervalo de tempo Δt menor do que para gases únicos, de forma a evitar que partículas leves desloquem-se por longas distâncias. Nesta Tese, foi utilizado um intervalo igual a $\Delta t = 0,001\ell/v_a$. Para se calcular as quantidades macroscópicas, foram descartadas as primeiras $N_{stat} = 5 \times 10^5$ amostras e tomadas as médias sobre as $N_s = 10^6$ amostras seguintes. Foi verificado que dobrando-se o valor de cada parâmetro X/ℓ , N_a , N_x , N_{stat} e N_s separadamente, o valor da inclinação D_n não muda mais do que 0,1%. O mesmo teste foi realizado diminuindo-se pela metade o incremento de tempo Δt . Além disso, as leis de conservação foram verificadas para cada cálculo. As divergências máximas das equações de conservação (4.57), (4.58) e (4.59) são 0,2%, 0,06% e 0,08%, respectivamente. Analisando-se as contribuições de todos os erros numéricos, estima-se um erro total da inclinação D_n de 0,5%.

5.2.1 Estrutura das ondas de choque: distribuições de densidade de cada espécie

As distribuições de densidade numérica do He e do Ar $n_i(x)$ para diferentes números de Mach e frações molares C_a são apresentadas nas FIGURAS 35 e 36, onde a densidade normalizada é definida como

$$\tilde{n}_i = \frac{n_i - n_{ia}}{n_{ib} - n_{ia}}, \quad i = 1, 2, \quad (5.9)$$

o índice 1 representando o He e o 2 o Ar. Na figura, os resultados para o caso do gás único, quando $C_a = 0$ e 1, obtidos anteriormente [28, 58] são comparados com os resultados para as misturas. Em todos os casos, as inclinações das curvas de densidade nas misturas são menores do que no gás único. O valor da inclinação depende da composição química do gás. Além disso, como observado através da solução da equação modelo por Wu e Lee [59], o gás mais leve é perturbado antes do gás mais pesado, iniciando o desvio do valor de equilíbrio primeiro. Por exemplo, para $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,5$ a densidade normalizada do He atinge o valor 0,5 no

ponto $x/\ell \approx -1$, enquanto o Ar atinge este mesmo valor no ponto $x/\ell \approx 2$. Este comportamento foi observado experimentalmente por Center [60] e Harnett e Muntz [61].

As inclinações das curvas de densidade numérica de cada espécie são muito próximas entre si, seus valores diferindo levemente. A razão entre as inclinações D_{1n}/D_{2n} está apresentada na FIGURA 37, que mostra que $D_{2n} > D_{1n}$ no intervalo de C_a desde 0,25 até 0,9, enquanto $D_{1n} > D_{2n}$ quando $0,9 \leq C_a < 1$. Esta relação entre as inclinações das espécies concorda qualitativamente com os resultados experimentais [60, 61], que confirmam que a razão D_{1n}/D_{2n} aumenta com o aumento da fração molar de He. Os resultados experimentais de Center e Harnett e Muntz foram obtidos a partir de discos de Mach formados após um bocal. A estrutura dessas ondas de choque é diferente das ondas de choque planas, como demonstrado por Sharipov [181], cujos resultados numéricos mostram que a densidade, a temperatura e a velocidade hidrodinâmica não são constantes depois da onda, mas mudam acentuadamente logo após ela. Além disso, no caso dos discos de Mach, a composição química da mistura logo antes da onda de choque é diferente da mistura em equilíbrio. Portanto, não é esperada uma concordância quantitativa entre resultados numéricos para ondas de choque planas e experimentos com discos de Mach.

Como as distribuições de densidade das espécies são diferentes entre si, a composição química da mistura dentro de uma onda de choque não é constante, mas deve variar significativamente, como observado em trabalhos anteriores [13, 63, 64]. De fato, no gás aquecido pela onda de choque, as partículas do gás leve possuem velocidade peculiar média $\overline{v_i^2} \propto T_i/m_i$ maior, de acordo com a equação (2.21), o que resulta em um acúmulo deste gás dentro da onda de choque e explica o fato do He iniciar o desvio do equilíbrio antes do Ar. Para verificar este fenômeno, a fração molar do He C em função da posição, onde C é definido pela equação (2.6), foi calculada e está apresentada na FIGURA 38.

O comportamento qualitativo da fração molar local é similar para todos os valores de fração molar da mistura em equilíbrio C_a . O valor da fração molar local é sempre maior do que o seu valor no estado não perturbado, ou seja, a mistura dentro de uma onda de choque possui sempre mais He do que a mistura antes e depois da

FIGURA 35 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO He PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a E DIFERENTES VALORES DE Ma

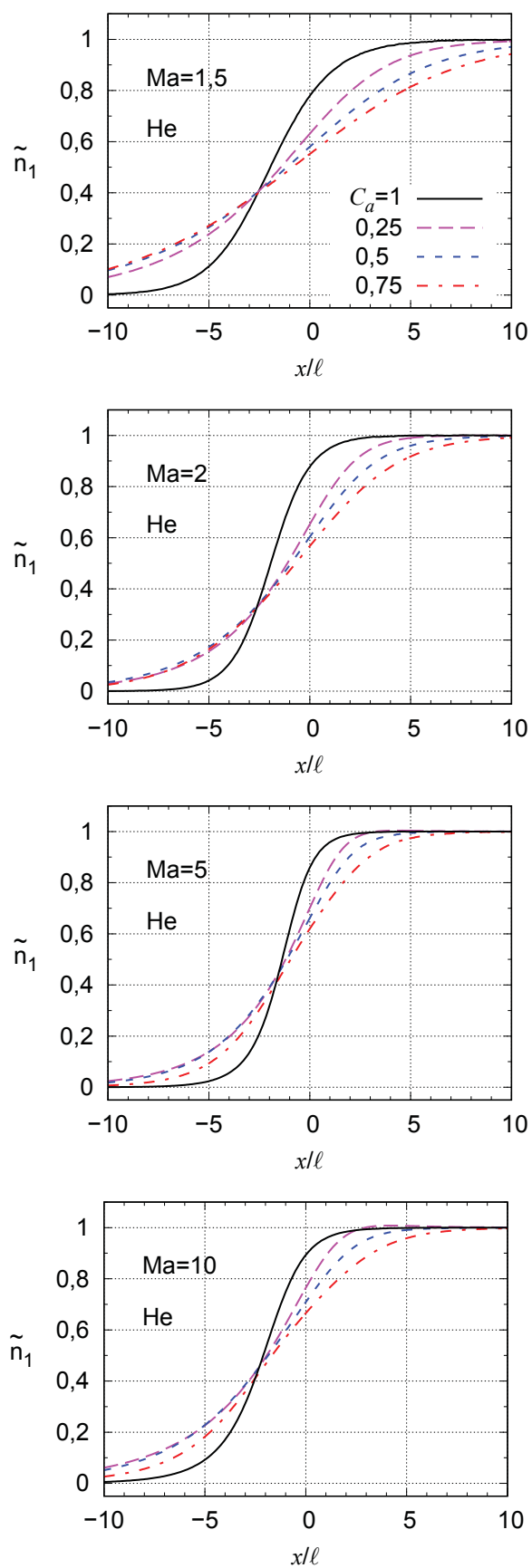


FIGURA 36 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DO Ar PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a E DIFERENTES VALORES DE Ma

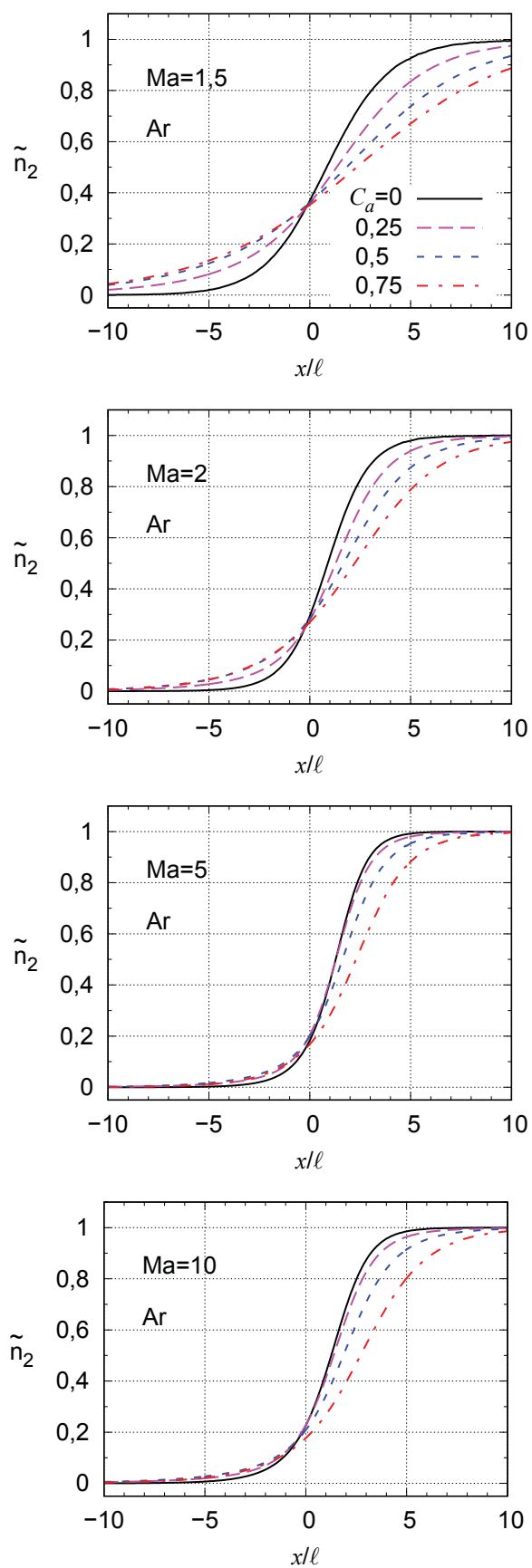
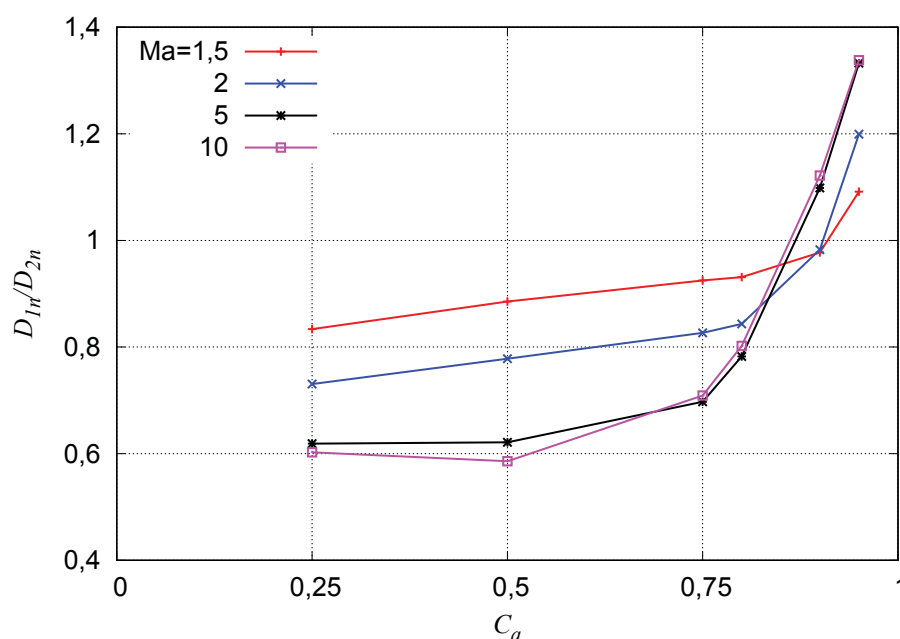


FIGURA 37 – RAZÃO ENTRE AS INCLINAÇÕES DAS CURVAS DE DENSIDADE NUMÉRICA DO He E DO Ar D_{1n}/D_{2n} EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR C_a



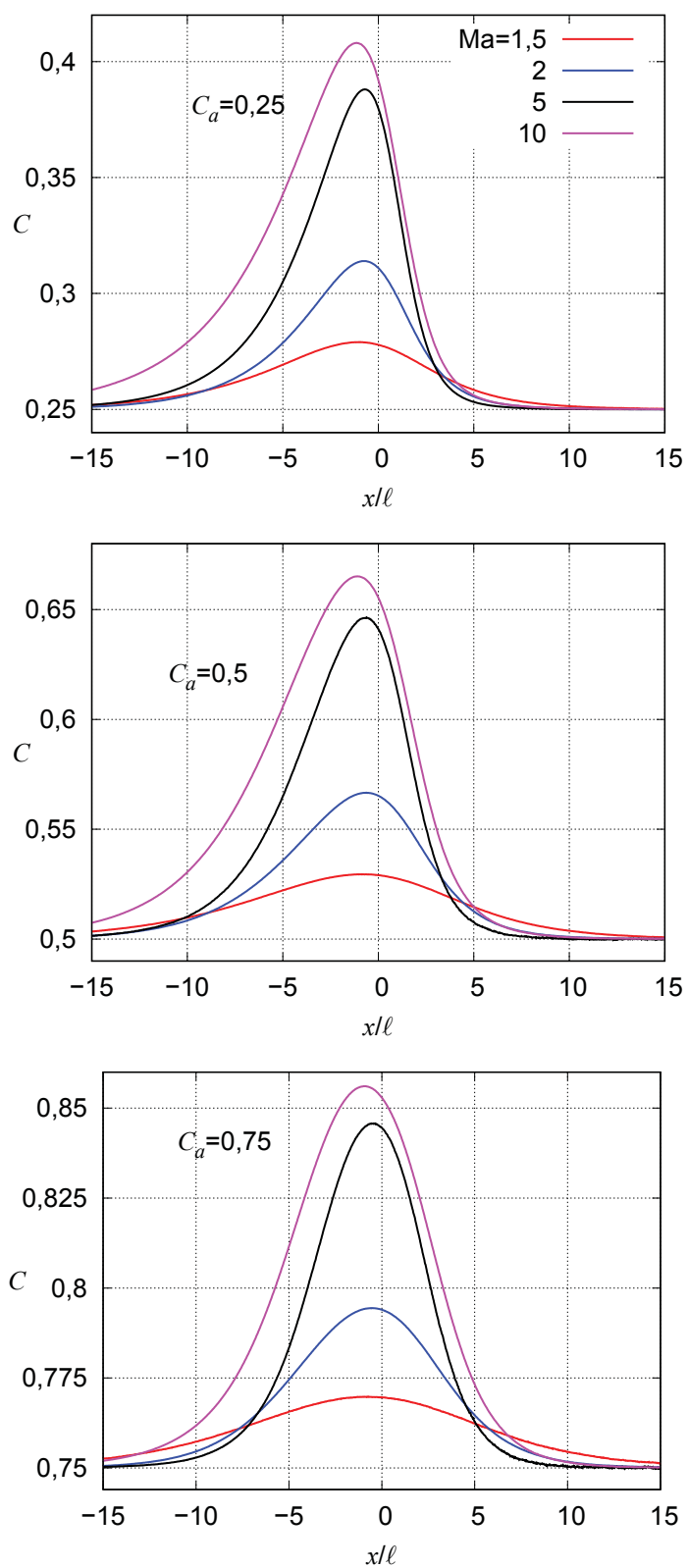
onda. O desvio de C do seu valor não perturbado C_a cresce com o número de Mach. O desvio relativo $(C(x) - C_a)/C_a$ atinge o valor máximo de 60% para $Ma = 10$ e $C_a = 0,25$, enquanto para $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,75$ este desvio é de apenas 2,7%.

5.2.2 Distribuições de temperatura de cada espécie

As distribuições de temperatura normalizada para o He e o Ar são apresentadas nas FIGURAS 39 e 40, nas quais a temperatura normalizada foi definida como

$$\tilde{T}_i = \frac{T_i - T_a}{T_b - T_a}, \quad i = 1, 2. \quad (5.10)$$

O comportamento desta quantidade física é similar ao da densidade numérica normalizada. As inclinações das curvas de cada espécie dentro das misturas são sempre menores do que as inclinações das curvas para gases únicos. A espécie mais leve é perturbada antes da espécie mais pesada, seu valor desvia do valor de equilíbrio primeiro. Para o caso $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,5$, a temperatura normalizada do He é igual a 0,5 em $x/\ell \approx -1,3$, enquanto a temperatura normalizada do Ar atinge o mesmo valor em $x/\ell = -0,9$. Diferentemente do que ocorre nas distribuições de densidade numérica,

FIGURA 38 – FRAÇÃO MOLAR LOCAL C DO He EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO

as temperaturas do Ar ultrapassam a temperatura de equilíbrio T_b em um determinado ponto dentro da onda de choque para $Ma = 5$ e 10 , apresentando um valor máximo local (*overshoot*). Isso ocorre porque dentro da onda de choque a mistura desacelera acentuadamente de uma velocidade supersônica para uma velocidade subsônica, o que leva a uma conversão da energia cinética em energia térmica na direção paralela à velocidade da onda de choque, enquanto a energia térmica nesta direção aumenta somente devido às colisões intermoleculares. Quando a fração molar da espécie mais leve é próxima de 1, a mudança entre energia paralela e normal das partículas mais pesadas é mais lenta porque elas colidem na maior parte das vezes com partículas mais leves e não entre si. Consequentemente, a energia térmica do componente mais pesado na direção paralela aumenta para uma temperatura maior do que a temperatura de equilíbrio T_b . O aumento significativo da temperatura paralela causa um aumento da temperatura total.

O fenômeno do *overshoot* de temperatura já foi estudado experimentalmente [61] e teoricamente [15, 27, 128, 132, 182, 183]. Os estudos prévios concluem que o *overshoot* de temperatura aumenta com o aumento do número de Mach Ma e da fração molar C_a . De acordo com os dados experimentais de Harnett e Muntz, o *overshoot* desaparece para $Ma < 1,6$ e $C_a < 0,885$. Como os resultados teóricos anteriores consideram intervalos de números de Mach e de frações molares limitados, os perfis de temperatura do Ar para as frações molares $C_a = 0,8, 0,9$ e $0,95$ foram calculados neste trabalho e estão apresentados na FIGURA 41. As viscosidades para essas frações molares foram obtidas utilizando-se o mesmo procedimento proposto por Sharipov e Benites [155]. Não é possível observar *overshoot* para $Ma = 1,5$ e uma fração molar $C_a < 0,95$, e ele é muito pequeno para $C_a = 0,95$. No entanto, um pequeno aumento no número de Mach, de $1,5$ para 2 causa um *overshoot* apreciável para frações molares $C_a \geq 0,75$. O *overshoot* na temperatura é significativo para números de Mach maiores $Ma = 5$ e 10 e para frações molares $C_a \geq 0,8$. Os valores numéricos para o *overshoot* de temperatura do Ar são apresentados na TABELA 7. O valor relativo varia de menos de $0,005$ em $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,25$ a $1,16$ para $Ma = 10$ e $C_a = 0,95$.

Para gases únicos foi observado que qualquer gás apresenta um *overshoot* na temperatura paralela T_x dentro da onda de choque para todos os números de Mach

FIGURA 39 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO He PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a

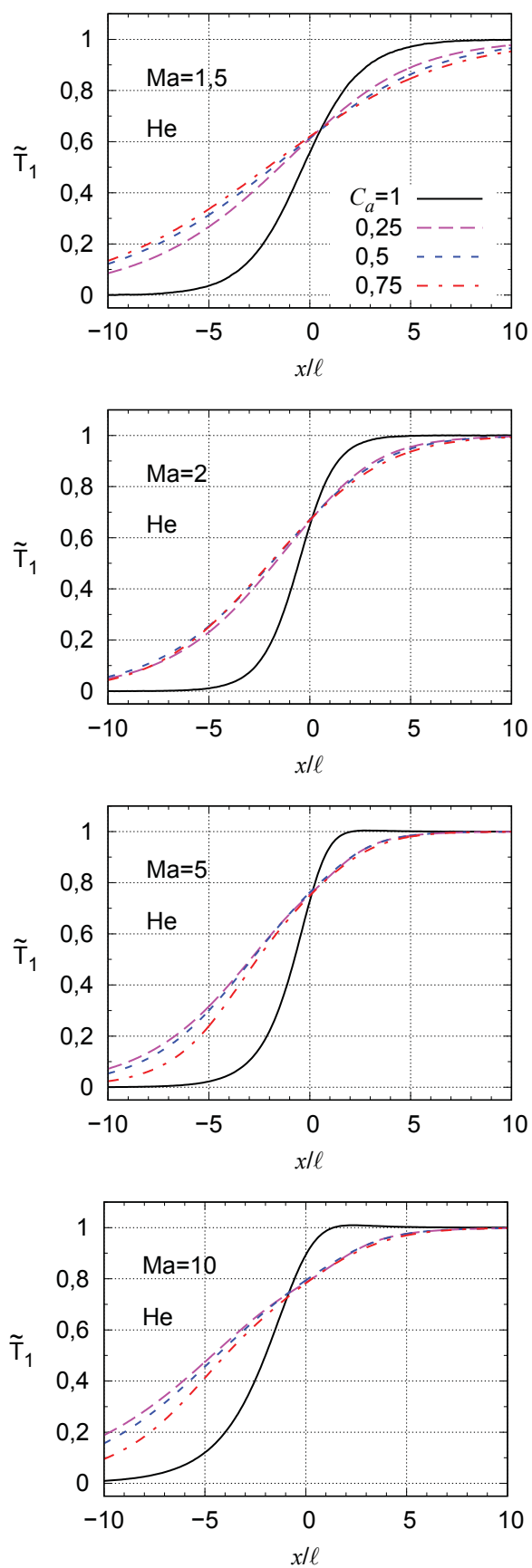


FIGURA 40 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO Ar PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a

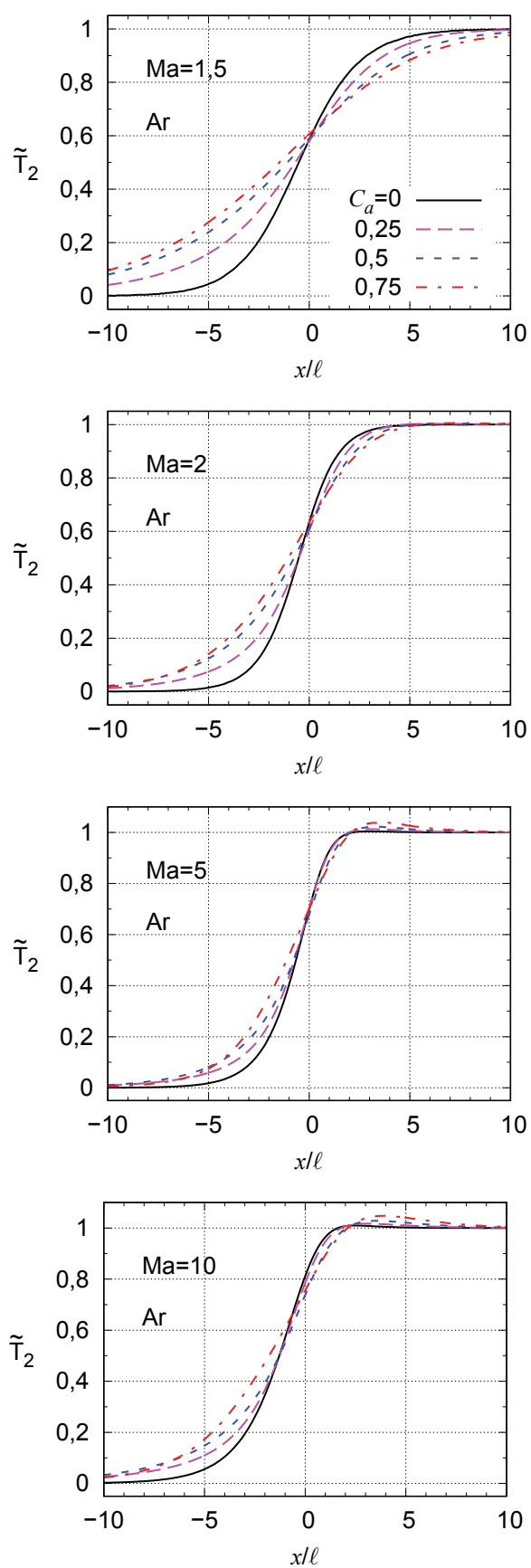


FIGURA 41 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DO Ar PARA $C_a = 0,8, 0,9$ E $0,95$

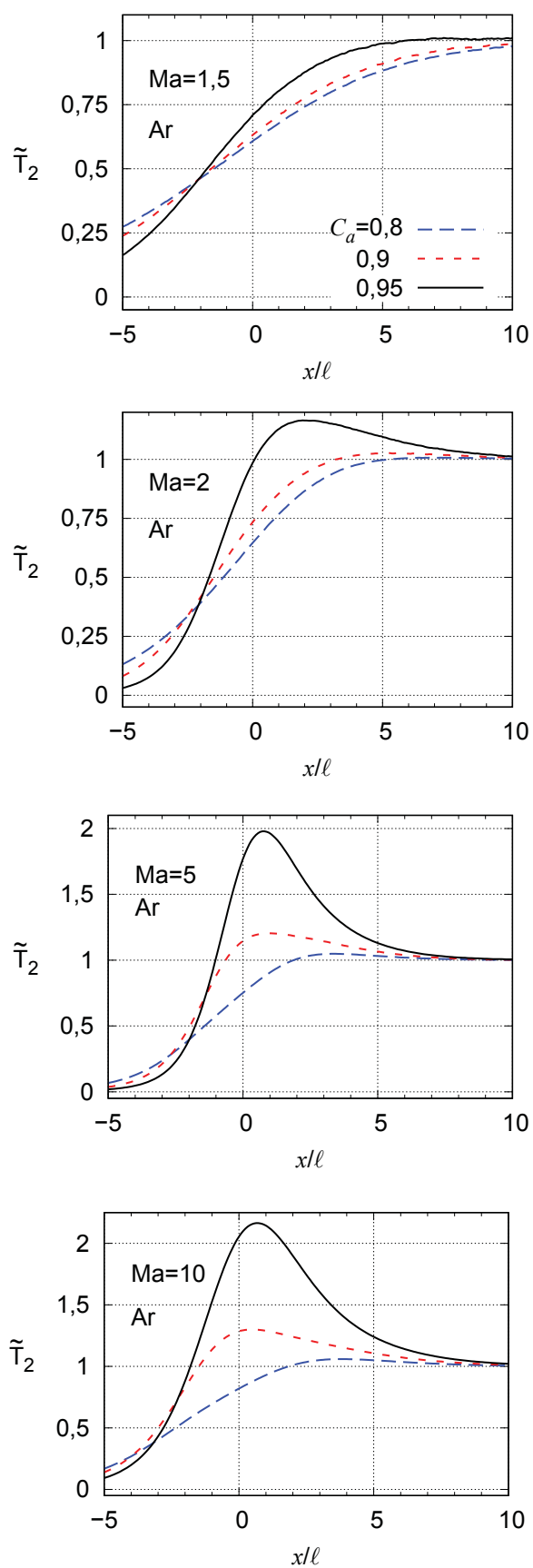


TABELA 7 – VALOR RELATIVO DO *OVERSHOOT* DE TEMPERATURA TOTAL E DE TEMPERATURA PARALELA NO Ar

Ma	$(T_{2,max} - T_b)/T_b$						$(T_{x2,max} - T_b)/T_b$					
	$C_a = 0,25$	0,5	0,75	0,8	0,9	0,95	0,25	0,5	0,75	0,8	0,9	0,95
1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,05	0,05	0,14	0,41
2	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,17	0,11	0,11	0,16	0,19	0,44	1,31
5	0,01	0,02	0,04	0,05	0,20	0,98	0,27	0,27	0,37	0,45	1,59	3,96
10	0,02	0,03	0,05	0,06	0,30	1,16	0,30	0,29	0,39	0,49	1,91	4,48

estudados. Uma análise dos dados numéricos obtidos neste trabalho e disponíveis na literatura [59, 183], mostrou que apenas o Ar apresenta este *overshoot* para a mistura binária, enquanto o He não apresenta este comportamento. A FIGURA 42 mostra que o *overshoot* nas temperaturas paralelas T_{x2} do Ar é maior do que o *overshoot* na temperatura total deste gás. O *overshoot* é significativo para todos os valores de números de Mach e $C_a = 0,95$ e para todos os valores de fração molar quando $Ma = 10$. Os valores relativos do *overshoot* na temperatura paralela do Ar, ou seja, $(T_{x2,max} - T_b)/T_b$ são apresentados na TABELA 7. O *overshoot* varia de 0,02 quando $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,25$ a 4,48 em $Ma = 10$ e $C_a = 0,95$. Ocorre um acentuado aumento no valor do *overshoot* quando a fração molar muda de 0,8 para 0,95. O *overshoot* de temperatura para $Ma = 10$ e uma fração molar próxima a 1 não havia sido estudado anteriormente. Portanto, o valor de *overshoot* $(T_{x2,max} - T_b)/T_b = 4,48$ é o maior já observado até este momento.

5.2.3 Distribuições de densidade e temperatura das misturas

As distribuições de densidade numérica n e a temperatura T das misturas estão apresentadas nas FIGURAS 43 e 44. As densidades numéricas e temperaturas das misturas são normalizadas conforme as equações (5.1). Os perfis para He puro e Ar puro também são apresentados nas figuras.

Qualitativamente, estes perfis são similares àqueles obtidos anteriormente para gases únicos. Em todos os casos, as temperaturas desviam do valor de equilíbrio do gás supersônico antes das densidades. Os perfis para $Ma = 5$ apresentam as maiores inclinações.

FIGURA 42 – CAMPOS DE TEMPERATURA PARALELA NORMALIZADA DO Ar PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a .

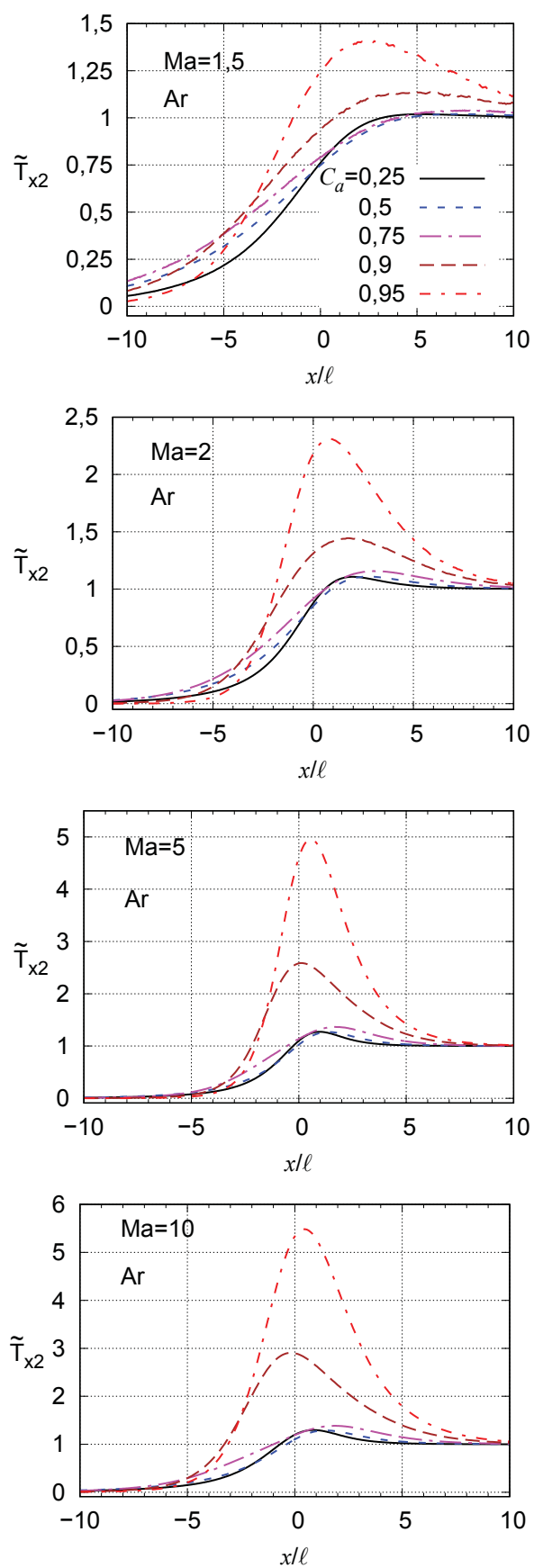


FIGURA 43 – CAMPOS DE DENSIDADE NUMÉRICA NORMALIZADA DAS MISTURAS He-Ar PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a

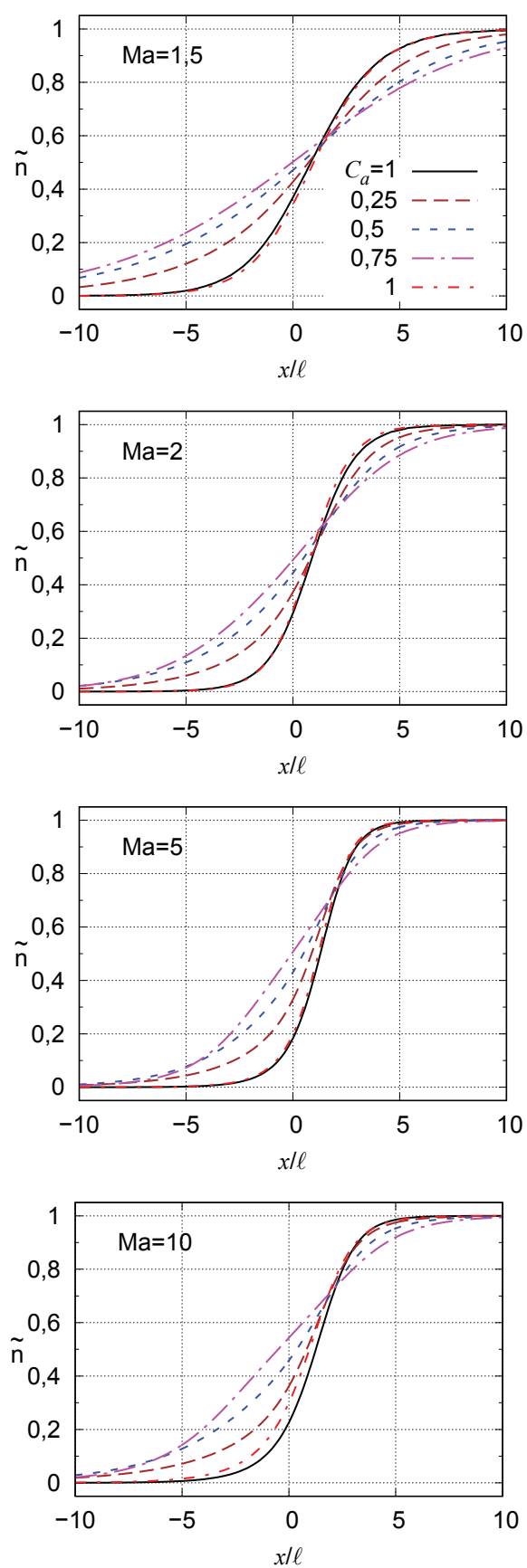
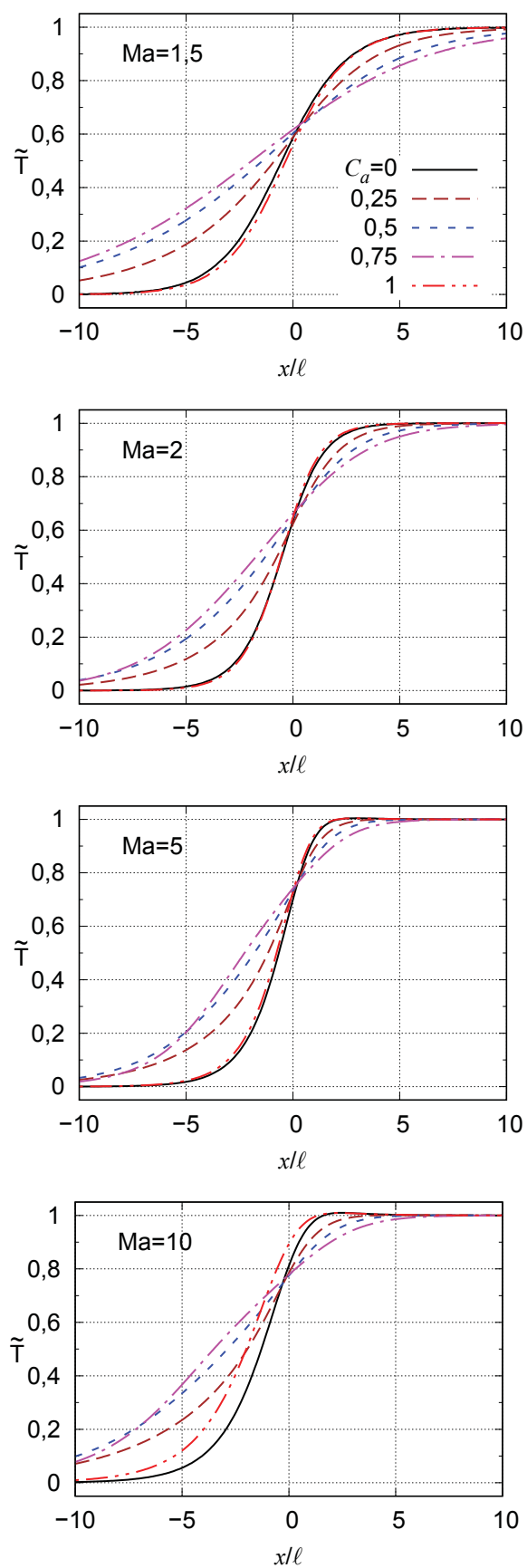


FIGURA 44 – CAMPOS DE TEMPERATURA NORMALIZADA DAS MISTURAS He-Ar PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES C_a



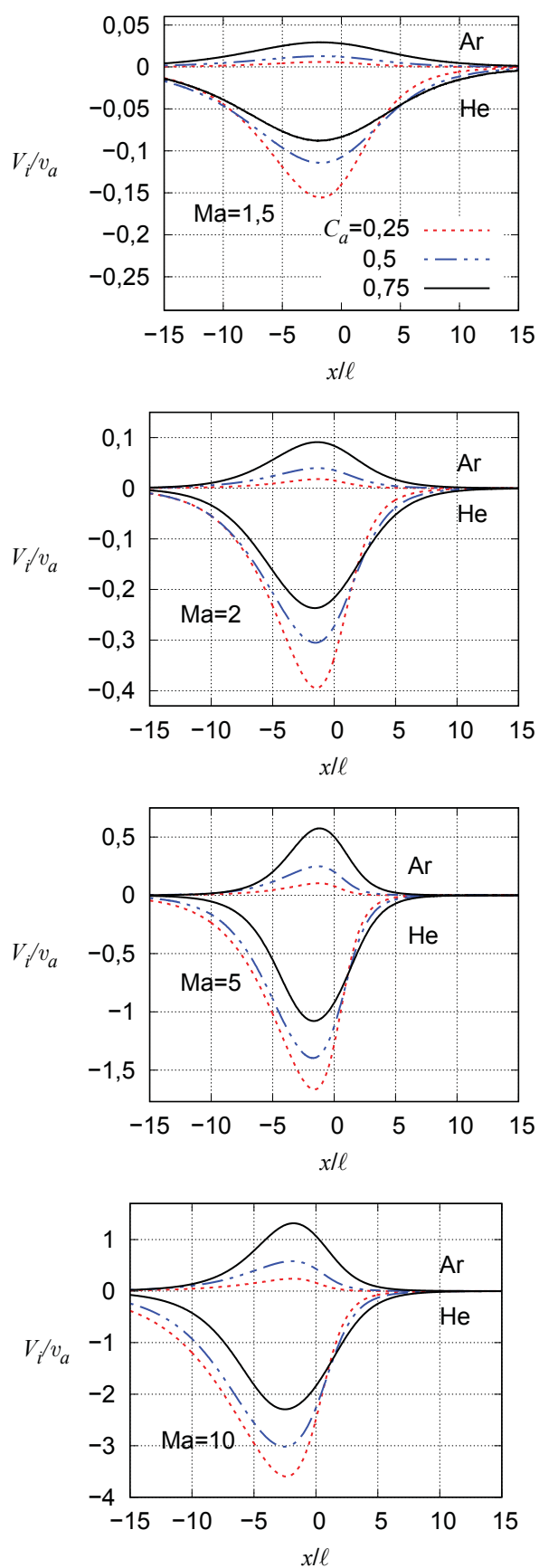
5.2.4 Difusão, tensor pressão e fluxo de calor

A velocidade de cada espécie dentro do escoamento u_i desvia da velocidade hidrodinâmica da mistura u definida por (2.10). Para demonstrar este desvio quantitativamente, as velocidades de difusão de cada espécie do gás, dadas pela equação (2.11), são apresentadas na FIGURA 45.

Na figura, a velocidade está apresentada em termos da velocidade característica v_a , dada pela equação (2.50). A velocidade de difusão da espécie mais pesada é positiva, enquanto o desvio da espécie mais leve é negativo, ou seja, a espécie mais pesada avança e a mais leve se atrasa relativamente à velocidade da mistura, em concordância com os resultados de Elizarova et al. [63] e Harnett e Muntz [61]. No entanto, nesses trabalhos, a difusão como função do número de Mach e da fração molar não é estudada. A magnitude da velocidade de difusão de ambas as espécies aumenta com o aumento do número de Mach. A velocidade de difusão da espécie mais pesada aumenta, enquanto a da espécie mais leve diminui com o aumento da fração molar. Por exemplo, a menor diferença de velocidade calculada corresponde a $Ma = 1,5$ e $C_a = 0,75$ e é igual a $c_2 - c_1 = 0,114v_a = 70,6 \text{ m/s}$, o que é próximo ao valor experimental relatado por Harnett e Muntz. O valor máximo da diferença de velocidade observada foi para $Ma = 10$ e $C_a = 0,25$ e é igual a $c_2 - c_1 = 3,5v_a = 1,53 \times 10^3 \text{ m/s}$.

A presença de gradientes nas propriedades termodinâmicas de uma mistura dá origem a processos de difusão que resultam na redistribuição das concentrações dos gases. Em geral, a difusão tende a equalizar as concentrações espaciais dos componentes. No entanto, a existência de gradientes de temperatura e pressão em uma onda de choque resulta na separação dos componentes da mistura inicialmente homogênea [13]. O desvio relativo da pressão Π na mistura, equação (5.2), está apresentado na FIGURA 46, na qual é comparado com o caso de um gás único ($C_a = 0$ e 1). Primeiramente, o valor máximo de Π é extremamente sensível à composição química. O valor máximo para a mistura é sempre menor do que o valor para os gases únicos He e Ar. Para $Ma = 5$ e $C_a = 0,5$, a forma de Π é qualitativamente diferente da forma para os demais valores de C_a . No caso do maior número de Mach ($Ma = 10$), dois valores de fração molar, $C_a = 0,25$ e $0,5$, representam as formas de Π diferentes

FIGURA 45 – CAMPOS DE VELOCIDADE DE DIFUSÃO PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES



daquelas verificadas para os gases únicos.

A FIGURA 47 apresenta a variação do fluxo de calor $Q(x)$ com a fração molar C_a e o número de Mach Ma . O comportamento quantitativo de Q é similar para todos os casos considerados neste trabalho. Diferentemente do que ocorre com o tensor pressão, o fluxo de calor Q para a mistura é sempre maior do que para o gás único. A magnitude de Q aumenta com o aumento do número de Mach quando a composição química é mantida constante.

5.2.5 Inclinações em função do número de Mach

Como observado por Sherman [24] e Josyula et al. [135], os valores numéricos das inclinações nas misturas sempre são menores do que aqueles obtidos em gases únicos. Assim como a viscosidade e a transferência de calor, a difusão representa uma transferência irreversível de massa de um determinado componente da mistura e é uma das fontes de dissipação de energia mecânica. As inclinações das curvas de densidade numérica D_n , definidas pela equação (2.52), em função do número de Mach Ma são apresentadas na FIGURA 48. Os valores numéricos das inclinações das curvas de densidade para estas misturas são apresentados na TABELA 25 do apêndice B.

De acordo com a FIGURA 48, a mistura com a fração molar $C_a = 0,75$ possui a menor inclinação para todo o intervalo de números de Mach estudados. O comportamento qualitativo da inclinação D_n em função do número de Mach é o mesmo para todas as frações molares consideradas e é muito similar ao observado para gases únicos. As inclinações das curvas aumentam rapidamente conforme o número de Mach cresce de 1,5 até 4 e então decrescem monotonicamente conforme o número de Mach aumenta. O comportamento das inclinações dos perfis de temperatura é muito similar.

5.2.6 Inclinações em função da composição química

Para se avaliar se $C_a = 0,75$ representa de fato a mistura com as menores inclinações, foram obtidas as inclinações para as misturas $C_a = 0,8, 0,9$ e $0,95$. A dependência da inclinação com a fração molar está apresentada na FIGURA 49, que mostra que a inclinação D_n decresce conforme a fração molar varia de 0 a 0,75, e

FIGURA 46 – TENSOR PRESSÃO ADIMENSIONAL Π DA MISTURA EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES

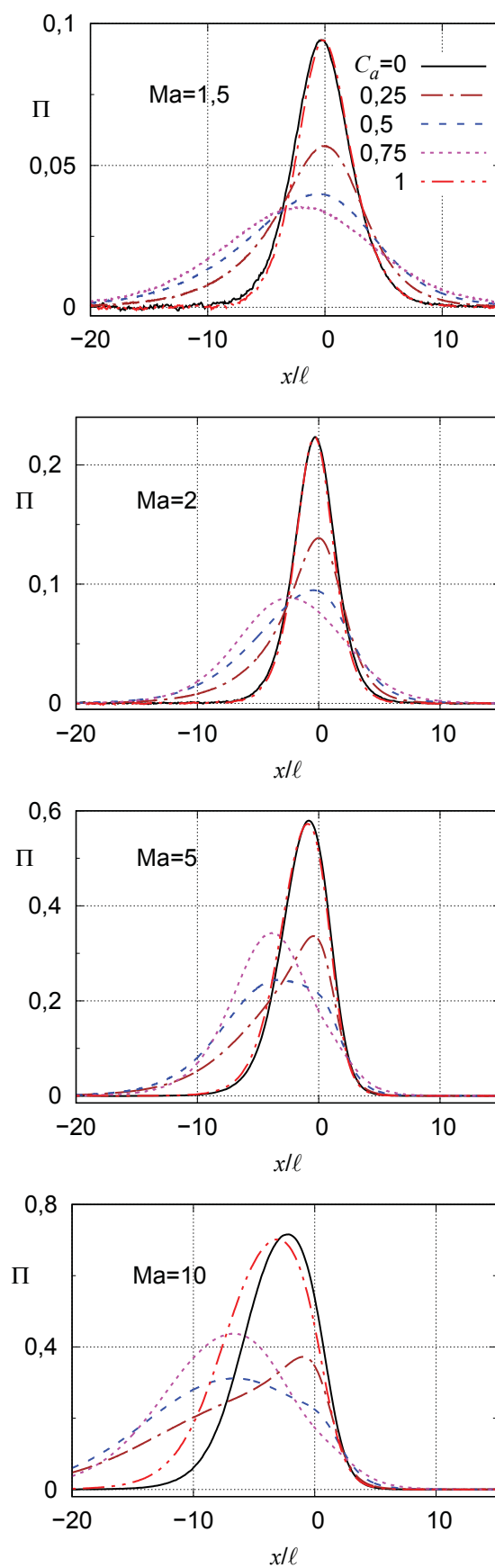


FIGURA 47 – FLUXO DE CALOR ADIMENSIONAL Q DA MISTURA PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES

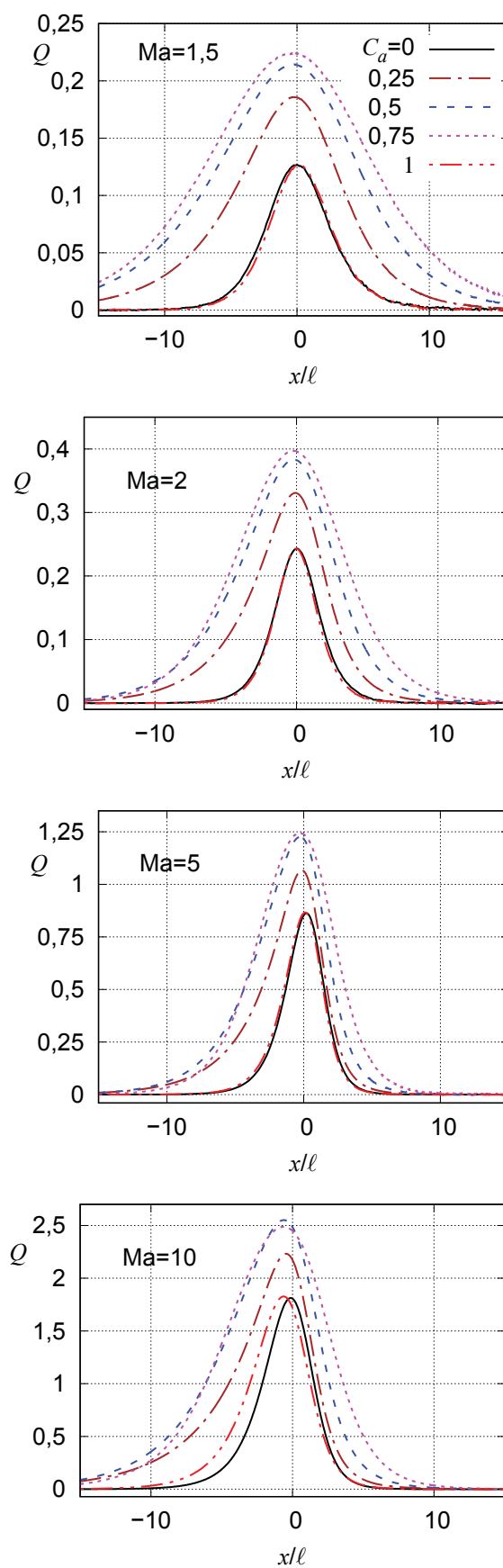
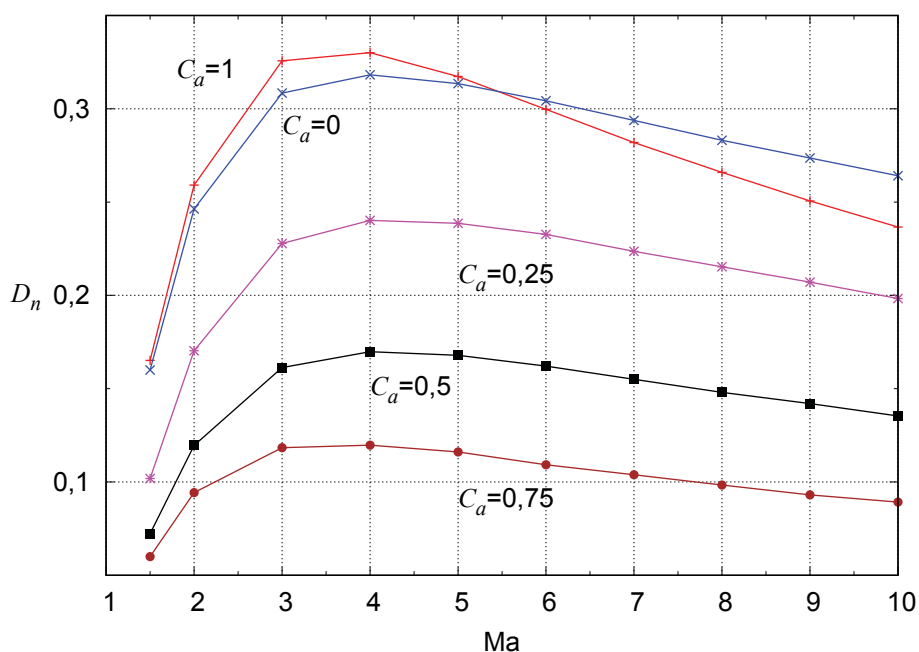


FIGURA 48 – INCLINAÇÕES DAS CURVAS DE DENSIDADE NUMÉRICA D_n EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma

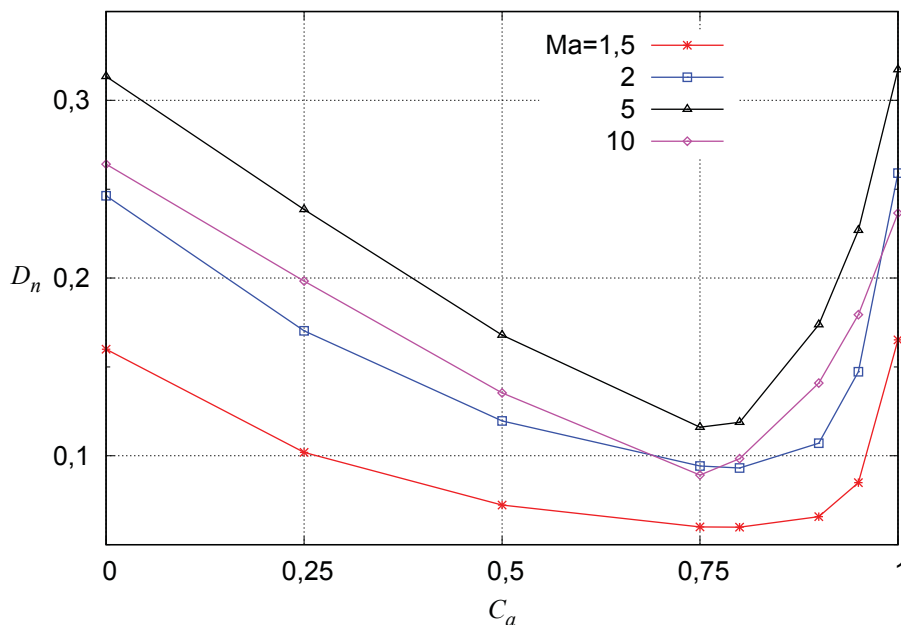


então permanece praticamente constante no intervalo $C_a = 0,75$ a $0,8$. A inclinação cresce acentuadamente no intervalo de C_a de $0,8$ a 1 . Portanto, a inclinação D_n atinge o mínimo para um valor próximo a $C_a \approx 0,8$ para todos os números de Mach. Essa conclusão está em concordância com os resultados experimentais de Center no qual a menor inclinação da curva de densidade, ou seja, a maior espessura da onda de choque foi obtida para esta mesma composição química. Os dados numéricos utilizados para gerar a FIGURA 49 são apresentados na TABELA 26 do apêndice B.

A FIGURA 50 compara as razões entre as máximas inclinações das curvas de densidade do He D_{1n} e do Ar D_{2n} para os números de Mach 1,5 e 2 com os resultados experimentais de Harnett e Muntz para $Ma \approx 1,6$, de Center para $Ma \approx 2$, e com os resultados teóricos de Bird, obtidos através do uso da simulação direta de Monte Carlo com o potencial de esferas rígidas, e de Sherman obtidos através do uso das equações de Navier-Stokes, ambos para $Ma = 2,05$. Como mencionado anteriormente, os resultados experimentais foram obtidos através da observação de discos de Mach formados após um bocal. Este tipo de onda de choque tem características diferentes das ondas de choque planas obtidas numericamente neste trabalho. Além disso, os valores de números de Mach e frações molares são diferentes daqueles utilizados nas

simulações numéricas desta Tese.

FIGURA 49 – INCLINAÇÕES DAS CURVAS DE DENSIDADE NUMÉRICA D_n EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR C_a



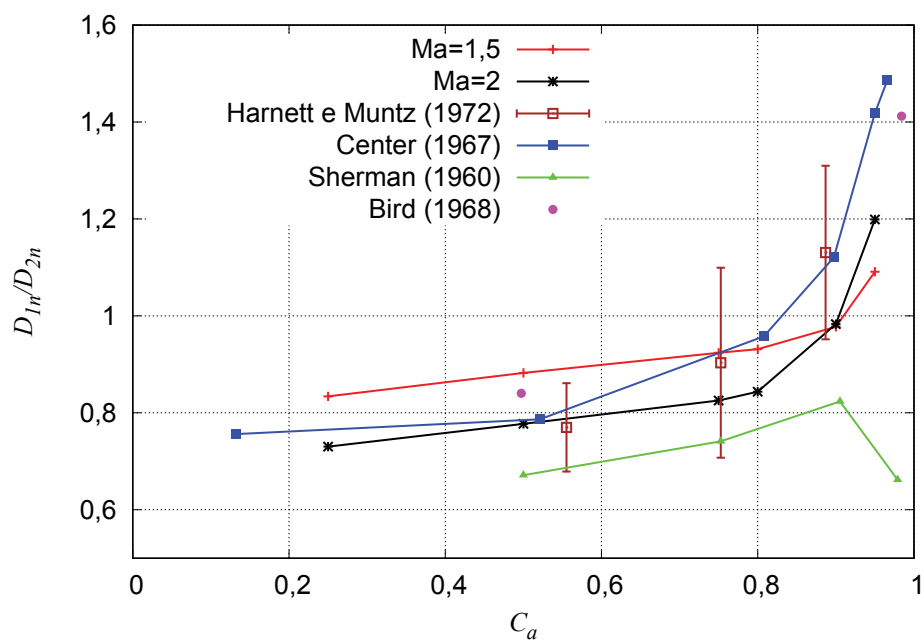
Os resultados para $Ma = 2$ ficam dentro da incerteza experimental de Harnett e Muntz [61], que, conforme a figura, é de 16%, 22% e 12% para as frações molares $C_a = 0,56$, 23,7 e 10,5, respectivamente. Os resultados de Center [60] não indicam a incerteza experimental. As frações molares e números de Mach utilizados por Center [60] foram $C_a = 0,95$ para $Ma = 2,06$, $C_a = 0,896$ para $Ma = 2,12$, $C_a = 0,807$ para $Ma = 2,18$ e $C_a = 0,52$ para $Ma = 2,24$.

Os resultados de Sherman ficam dentro da incerteza experimental de Harnett e Muntz para frações molares menores do que 0,8. No entanto, o comportamento qualitativo da curva não está de acordo com os resultados experimentais. A divergência qualitativa e a concordância com o experimento para números de Mach pequenos são características do uso das equações Navier-Stokes para ondas de choque e foram observadas anteriormente para gases únicos [28].

A comparação com os resultados obtidos para esferas rígidas por Bird [184] mostra uma divergência de aproximadamente 8% para $C_a = 0,5$ entre os resultados experimentais e também entre os calculados neste trabalho. Esta divergência foi

similar àquela observada entre os resultados calculados para esferas rígidas e para os potenciais *ab initio* nos gases únicos He e Ar para $Ma = 2$ [28].

FIGURA 50 – RAZÕES ENTRE AS INCLINAÇÕES DAS CURVAS DE DENSIDADE NUMÉRICA D_{1n}/D_{2n} EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR C_a



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, as estruturas de ondas de choque planas propagando-se através dos gases ^3He , ^4He e Ne foram obtidas através do uso da simulação direta de Monte Carlo com base nos potenciais *ab initio*, considerando-se a aproximação quântica nas colisões intermoleculares. Este método permite o estudo das ondas de choque em um amplo intervalo de temperaturas, que neste trabalho foi desde 1 K até 5000 K. Neste intervalo de temperatura a ionização desses gases pode ser desprezada. Os cálculos foram realizados para os números de Mach 2, 5 e 10. Os potenciais *ab initio* calculados por Przybytek et al. [102] e por Hellmann et al. [104] foram utilizados para o He e para o Ne, respectivamente. Os resultados apresentados têm um erro numérico menor do que 0,5%.

As distribuições de densidade e temperatura foram obtidas para o caso quântico e as inclinações das curvas foram calculadas. Foi verificado que a inclinação das curvas de densidade é sensível ao valor da temperatura do escoamento antes da onda de choque. A variação relativa da inclinação no intervalo de temperatura considerado atinge 114% para o ^3He e número de Mach 10. Para os outros gases e outros números de Mach a variação é menor, mas também significativa. Foram obtidos os perfis de densidade, temperatura, temperatura paralela, tensor pressão e vetor fluxo de calor. Os mesmos cálculos foram realizados para o espalhamento clássico e os intervalos de temperatura nos quais os efeitos quânticos têm influência significativa foram especificados para cada gás. Foi observado que este intervalo é maior para números de Mach menores e que a influência dos efeitos quânticos é maior para os isótopos do He, atingindo uma diferença relativa de 230% entre as inclinações calculadas através das duas abordagens. No Ne, a diferença nas inclinações entre o cálculo quântico e clássico não ultrapassa 2%. A comparação do custo computacional do uso do espalhamento quântico e clássico mostrou que a aproximação quântica exige menos esforço computacional para temperaturas médias e altas, devido à seção de choque quântica ser relativamente menor, ao passo que ela não é bem definida na teoria clássica. Portanto, a aproximação

quântica das colisões intermoleculares é preferível para qualquer temperatura.

As estruturas das ondas de choque através do Ar, Kr e Xe foram obtidas através da simulação direta de Monte Carlo com o uso de potenciais *ab initio*, para os números de Mach 2, 5 e 10 em um amplo intervalo de temperatura do escoamento antes da onda de choque. Os potenciais *ab initio* utilizados foram obtidos por Jäger et al. [100], Jäger et al. [106] e Hellmann et al. [105]. O espalhamento quântico foi utilizado para simular as colisões interatômicas entre átomos de Ar e Kr, enquanto colisões clássicas foram utilizadas para simular colisões no Xe. Para o intervalo de temperatura antes da onda de choque considerado, entre 30 K e 8000 K, a fração de partículas ionizadas nesses gases ainda pode ser desprezada. As distribuições de densidade e temperatura foram obtidas e as máximas inclinações dos perfis de densidade foram calculadas. Os parâmetros numéricos das simulações foram escolhidos de modo a se obter um erro nas inclinações menor do que 0,5%. Como era esperado, as inclinações em função da temperatura apresentaram o mesmo perfil para todos os gases considerados, exceto por um deslocamento para a direita conforme a massa atômica do gás aumenta. A diferença relativa na inclinação devido à variação na temperatura do escoamento antes da onda de choque aumenta com o número de Mach e atinge 77% para $Ma = 10$. Foram obtidos os perfis de densidade, temperatura e temperatura paralela para o Ar, que apontaram uma influência significativa da temperatura do escoamento antes da onda de choque. O comportamento dessas quantidades termodinâmicas para os demais gases é muito semelhante.

As tabelas de ângulos de deflexão obtidas e utilizadas nos cálculos podem ser utilizadas para simular qualquer escoamento nos gases He, Ne, Ar, Kr e Xe para temperaturas menores do que as temperaturas de ionização desses gases.

Neste trabalho, foram também analisados vários aspectos de ondas de choque propagando-se através das misturas binárias pelo uso do método de simulação direta de Monte Carlo baseado em potenciais *ab initio* com colisões intermoleculares clássicas. A temperatura do escoamento antes da onda de choque foi fixada em 300 K para todos os casos analisados. As misturas estudadas eram formadas pelos gases He e Ar, e diferentes frações molares desses gases foram investigadas. Os cálculos foram realizados para números de Mach entre 1,5 e 10 e frações molares do He entre

0,25 e 0,95. Diferentemente dos modelos de interação intermoleculares fenomenológicos, geralmente utilizados nos trabalhos sobre ondas de choque em misturas, os cálculos foram realizados sem o uso de parâmetros de ajuste usualmente retirados de dados experimentais. Os potenciais para interações entre He-He, Ar-Ar e He-Ar calculados a partir de princípios físicos fundamentais por Hellmann et al. [149], Bich et al. [101], Cybulski e Toczyłowski [94] foram utilizados. As distribuições de densidade e temperatura de cada espécie da mistura foram obtidas. Para caracterizar a taxa na qual a densidade das espécies muda dentro de uma onda de choque, as inclinações de cada componente e da mistura como um todo foram analisadas. Os parâmetros do esquema numérico foram escolhidos de forma a se obter as inclinações com erro numérico menor do que 0,5%.

Comparando-se as distribuições de densidade de misturas de duas espécies, foi possível confirmar os resultados teóricos de Wu e Lee [59] e experimentais de Center [60] e Harnett e Muntz [61], que indicam que o gás mais leve é perturbado a partir do equilíbrio antes do gás mais pesado. Este comportamento se deve à maior velocidade das partículas leves em relação a velocidade do escoamento, o que também acarreta em uma maior concentração dessas partículas dentro da onda de choque, ocasionando um desequilíbrio na fração molar das espécies. As inclinações das misturas gasosas são sempre menores do que aquelas obtidas para gases únicos para os mesmos números de Mach. Para uma mistura de gases, as inclinações são diferentes para cada componente. A razão entre elas é determinada pelo número de Mach e pela fração molar da mistura. Os resultados numéricos obtidos estão em concordância qualitativa com os dados experimentais de Center e Harnett e Muntz. A diferença das distribuições de densidade leva a um desvio da fração molar em relação a fração molar de equilíbrio local dentro da onda de choque. Este desvio aumenta com o número de Mach. O desvio relativo da fração molar atinge 60% para Mach 10, enquanto ele é de apenas 2,7% para Mach 1,5.

As distribuições de temperatura das espécies também são diferentes entre si e daquelas obtidas para gases únicos. Como foi observado por Bird [114], Wu e Lee [59], Abe e Oguchi [132], Raines [183] e Harnett e Muntz [61], o gás mais pesado apresenta o fenômeno conhecido como *overshoot* de temperatura, caracterizado pelo aumento

da temperatura dentro da onda de choque para valores acima do valor de equilíbrio após a onda. O valor do *overshoot* aumenta com o número de Mach e a fração molar do gás leve. A temperatura paralela analisada separadamente apresenta um *overshoot* ainda maior para a espécie mais pesada. Os valores da temperatura paralela e dos *overshoot* totais foram tabelados para um amplo intervalo de temperaturas e frações molares. O *overshoot* relativo de 4,48 para Mach 10 e uma fração molar de He igual a 0,95 é o maior valor observado até este momento.

Como esperado, as distribuições de densidade e temperatura da mistura como um todo são qualitativamente similares às distribuições para os gases únicos, mas suas inclinações são sempre menores em comparação à dos gases únicos. Os dados numéricos mostram que a inclinação mínima é aproximadamente 35% do valor para o gás único e corresponde a uma fração molar do gás leve próxima de 0,8. No intervalo de fração molar do He entre 0,8 e 1, a inclinação da curva de densidade aumenta acentuadamente.

A velocidade hidrodinâmica de cada espécie é diferente. Consequentemente, a espécie mais pesada avança e a mais leve se atrasa em relação a velocidade da mistura. A análise dos dados numéricos mostra que a velocidade de difusão depende tanto do número de Mach quanto da fração molar. Ela varia de 70 m/s a $1,53 \times 10^3$ m/s para os intervalos de número de Mach e frações molares considerados neste trabalho.

Apesar do tensor pressão e o fluxo de calor não terem sido analisados anteriormente, eles também são relevantes para comparações com outros métodos e modelos numéricos. O tensor pressão da mistura é similar ao obtido para gases únicos na maioria dos casos considerados, mas quantitativamente ele tem um valor menor. Para números de Mach grandes e frações molares pequenas, o tensor pressão difere do encontrado para gases únicos até mesmo qualitativamente. O fluxo de calor local tem um comportamento similar ao dos gases únicos, mas quantitativamente é maior.

Uma vez que os resultados numéricos apresentados neste trabalho foram obtidos sem o uso de parâmetros de ajuste a dados experimentais, eles podem ser utilizados como referência para misturas gasosas, como complemento aos dados obtidos previamente [178, 179, 181].

6.2 PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTE TRABALHO

Este trabalho resultou em três artigos publicados nos periódicos internacionais revisados por pares *Computer and Fluids* [28], *European Journal of Mechanics/B Fluids* [185] e *Physics of Fluids* [186], conforme o ANEXO C. Um quarto artigo foi submetido a uma revista e encontra-se atualmente em análise pelos *referees*. Os resultados deste trabalho foram apresentados nos congressos XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (Foz do Iguaçu, 2015), 2nd European Conference on Non-Equilibrium Gas Flows (Eindhoven, 2015), XXXVI Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (Gramado, 2016), Encontro Nacional de Física Estatística (Ilhéus, 2017), 31st International Symposium on Shock Waves (Nagoya, 2017), I Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física (Curitiba, 2018) e no 32nd International Symposium on Shock Waves (Singapura, 2019).

6.3 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta Tese, assim como os códigos computacionais construídos, permitem o desenvolvimento de pesquisas com ondas de choque de diferentes geometrias, como ondas esféricas e cilíndricas. Pode-se simular ondas de choque no interior de dutos ou bocais convergentes-divergentes, estudando-se assim os discos de Mach. É possível ainda o uso dos códigos desenvolvidos para a simulação da interação de objetos com escoamentos supersônicos, como no caso dos satélites de reentrada atmosférica.

No que tange às misturas gasosas, pode-se adaptar os códigos desenvolvidos para misturas ternárias de gases. Também a passagem de ondas de choque através de dois gases com densidades diferentes, que dá origem às instabilidades de Richtmyer-Meshkov [187] podem ser estudadas com os códigos criados. O intervalo de números de Mach e de temperaturas pode ser ampliado. Ionizações fracas podem ser simuladas, permitindo que efeitos resultantes de números de Mach maiores sejam estudados.

REFERÊNCIAS

- 1 NEWELL, D. B. et al. The CODATA 2017 values of h , e , k and N_A for the revision of the SI. *Metrologia*, v. 55, p. L13–L16, 2018.
- 2 MOHR, P. J.; NEWELL, D. B.; TAYLOR, B. N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 45, p. 043102, 2016.
- 3 BESSET, C.; BLANC, E. Propagation of vertical shock waves in the atmosphere. *J. Acoust. Soc. Am.*, v. 95, n. 4, p. 1830–1839, 1994.
- 4 SCOTT, C. J.; MAJOR, P. The ionospheric response over the UK to major bombing raids during world war II. *Annales Geophysicae*, v. 36, n. 5, p. 1243–1254, 2018.
- 5 GNOFFO, P. A. Planetary-entry gas dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, v. 31, p. 459–494, 1999.
- 6 ANDERSON JR, J. D. *Fundamentos de Engenharia Aeronautica*. Porto Alegre: McGraw Hill Brasil, 2015.
- 7 ANDERSON JR, J. D. *Hypersonic and high-temperature gas dynamics*. 2. ed. Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2006.
- 8 PARK, C. A review of shock waves around aeroassisted orbital transfer vehicles. In: BERSHADER, D.; HANSON, R. (Ed.). *Shock Waves and Shock Tubes*. [S.l.: s.n.], 1986. p. 27–41.
- 9 REED, J. W. Attenuation of blast waves by the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, v. 77, n. 9, p. 1616–1622, 1972.
- 10 WOLCOTT, J. H. et al. Observations of an ionospheric perturbation arising from the coalinga earthquake of may 2, 1983. *J Geophys. Res.*, A8, n. 89, p. 6835–6839, 1984.
- 11 RIDOUX, J. et al. Beyond the limitation of geometrical shock dynamics for diffraction over wedges. *Shock Waves*, v. 29, n. 159, p. 1–23, 2019.
- 12 URZAY, J. Supersonic combustion in air-breathing propulsion systems for hypersonic flight. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 50, n. 1, p. 593–627, 2018.
- 13 ZELDOVICH, Y. B.; RAIZER, Y. P. *Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena*. New York: Dover Publications Inc, 2002.
- 14 DODULAD, O. I.; TCHEREMISSINE, F. G. Computation of a shock wave structure in monatomic gas with accuracy control. *Comput. Math. and Math. Phys.*, v. 53, n. 6, p. 827–844, 2013.
- 15 KOSUGE, S.; AOKI, K.; TAKATA, S. Shock-wave structure for a binary gas mixture: finite-difference analysis of the Boltzmann equation for hard-sphere molecules. *Eur. J. Mech. B/Fluids.*, v. 20, n. 1, p. 87–126, 2001.

- 16 MUCKENFUSS, C. Some aspects of shock structure according to the bimodal model. *Phys. Fluids*, v. 5, n. 11, p. 1325–1336, 1962.
- 17 OHWADA, T. Structure of normal shock waves: direct numerical analysis of the Boltzmann equation for hard-sphere molecules. *Phys. Fluids A*, v. 5, n. 1, p. 217–234, 1993.
- 18 BIRD, G. A. Aspects of the structure of strong shock waves. *Phys. Fluids*, v. 13, n. 5, p. 1172–1177, 1970.
- 19 BRUNO, D.; FREZZOTTI, A.; GHIROLDI, G. P. Oxygen transport properties estimation by classical trajectory-direct simulation Monte Carlo. *Phys. Fluids*, v. 27, n. 5, p. 057101, 2015.
- 20 MALKOV, E. A. et al. High-accuracy deterministic solution of the Boltzmann equation for the shock wave structure. *Shock Waves*, v. 25, p. 387–397, 2015.
- 21 WU, L. et al. Deterministic numerical solutions of the boltzmann equation using the fast spectral method. *J. Comp. Phys*, v. 250, p. 27–52, 2013.
- 22 XIAO, H.; HE, Q. J. Aero-heating in hypersonic continuum and rarefied gas flows. *Aerospace Science and Technology*, v. 82-83, p. 566–574, 2018.
- 23 BOYD, I. D.; SCHWARTZENTRUBER, T. E. *Nonequilibrium Gas Dynamics and Molecular Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- 24 SHERMAN, F. S. Shock-wave structure in binary mixtures of chemically inert perfect gases. *J. Fluid Mech.*, v. 8, p. 465–480, 1960.
- 25 MURTHY, M. K.; RAMACHANDRA, S. M. Ionizing shock waves in monatomic gases through a kinetic theory approach. *Acta Astronautica*, v. 2, n. 5, p. 367–389, 1975.
- 26 ALSMEYER, H. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by absorption of an electron beam. *J. Fluid Mech.*, v. 74, n. 6, p. 497–513, 1976.
- 27 BIRD, G. A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- 28 SHARIPOV, F.; DIAS, C. F. *Ab initio* simulation of planar shock waves. *Computers and Fluids*, v. 150, p. 115–122, 2017.
- 29 METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo method. *J. of the Amer. Stat. Assoc.*, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949.
- 30 CERCIGNANI, C.; CORTESE, S. Validation of a Monte Carlo imulation of the plane Couette flow of a rarefied gas. *J.Stat.Phys.*, v. 75, n. 5/6, p. 817–838, 1994.
- 31 SHARIPOV, F.; STRAPASSON, J. L. Direct simulation Monte Carlo method for an arbitrary intermolecular potential. *Phys. Fluids*, v. 24, n. 1, p. 011703, 2012.
- 32 SHARIPOV, F.; STRAPASSON, J. L. *Ab initio* simulation of transport phenomena in rarefied gases. *Phys. Rev. E*, v. 86, n. 3, p. 031130, 2012.

- 33 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum mechanics - Nonrelativistic theory*. Oxford: Pergamon Press, 1958.
- 34 FERZIGER, J. H.; KAPER, H. G. *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972.
- 35 BELLAC, M. L.; MORTESSAGNE, F.; BATROUNI, G. G. *Equilibrium and non-equilibrium statistical thermodynamics*. New York: Cambridge university press, 2004.
- 36 SEARS JR, W. M. *Helium: The disappearing element*. Switzerland: Springer, 2015.
- 37 CRAWFORD, R. K. Position-sensitive detection of slow neutrons: survey of fundamental principles. *Proc. SPIE*, v. 1737, p. 210–223, 1993.
- 38 PALAU, A. S.; BRACCO, G.; HOLST, B. Theoretical model of the helium zone plate microscope. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 95, p. 013611, Jan 2017.
- 39 BARR, M. et al. A desktop supersonic free-jet beam source for a scanning helium microscope (SHeM). *Meas. Sci. Technol.*, v. 23, n. 10, 2012.
- 40 NESSE, T. et al. Neutral-helium-atom diffraction from a micron-scale periodic structure: Photonic-crystal-membrane characterization. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 95, p. 063618, Jun 2017.
- 41 FLATABØ, R. et al. Fast resolution change in neutral helium atom microscopy. *Review of Scientific Instruments*, v. 89, n. 5, p. 053702, 2018.
- 42 LECHNER, B. A. J. et al. Note: A new design for a low-temperature high-intensity helium beam source. *Review of Scientific Instruments*, v. 84, n. 2, p. 026105, 2013.
- 43 MEIJA, J. et al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, v. 88, n. 3, p. 265–291, 2016.
- 44 TKACH, J. Helium leak testing applications and techniques. *Solid State Technology*, v. 38, n. 10, p. 67, 1995.
- 45 LIEPMANN, H. W.; TORCZYNSKI, J. R. Shock waves in helium at low temperatures. In: BERSHADER, D.; HANSON, R. (Ed.). *Shock Waves and Shock Tubes*. Portland, Oregon: Stanford University Press, 1986. p. 87–96.
- 46 CUMMINGS, J. C. Development of a high-performance cryogenic shock tube. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 66, n. 1, p. 177–187, 1974.
- 47 YODER, M. J. Shock tube rotational relaxation measurements in low-temperature hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 7, p. 3226–3230, 1972.
- 48 KOURA, K. Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of nitrogen through high total temperature shock waves using classical trajectory calculations. *Physics of Fluids*, v. 10, n. 10, p. 2689–2691, 1998.

- 49 AVITAL, E. J. et al. Flow design and simulation of a gas compression system for hydrogen fusion energy production. *Fluid Dyn. Res.*, IOP Publishing, v. 49, n. 4, p. 045504, 2017.
- 50 MOHANAKUMAR, K. Stratosphere troposphere interactions: An introduction. In: . Dordrecht: Springer Netherlands, 2008.
- 51 MOORE, A. S. et al. Investigating the astrophysical applicability of radiative and non-radiative blast wave structure in cluster media. *Astrophysics and Space Science*, v. 307, n. 1, p. 139–145, 2007.
- 52 GONZÁLEZ, M. et al. Astrophysical radiative shocks: From modeling to laboratory experiments. *Laser and particle beams*, Cambridge University Press, v. 24, n. 4, p. 535–540, 2006.
- 53 HANSEN, J. F. et al. Laboratory observation of secondary shock formation ahead of a strongly radiative blast wave. *Astrophysics and Space Science*, v. 307, n. 1, p. 219–225, 2007.
- 54 CHUBB, D. L. Ionizing shock structure in a monatomic gas. *The Physics of Fluids*, v. 11, n. 11, p. 2363–2376, 1968.
- 55 JOACHAIN, J. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1975.
- 56 HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1954.
- 57 SHARIPOV, F. Modelling of transport phenomena in gases based on quantum scattering. *Physica A*, v. 508, p. 797–805, 2018.
- 58 DIAS, F. C. *Simulação direta de Monte Carlo de ondas de choque com base no potencial ab initio*. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- 59 WU, Y.; LEE, C. Kinetic theory of shock tube problems for binary mixtures. *Phys. Fluids*, v. 14, n. 2, p. 313–322, 1971.
- 60 CENTER, R. E. Measurement of shock-wave structure in helium-argon mixtures. *Phys. Fluids*, v. 10, n. 8, p. 1777–1784, 1967.
- 61 HARNETT, L. N.; MUNTZ, E. P. Experimental investigation of normal shock-wave velocity distribution functions in mixtures of argon and helium. *Phys. Fluids*, v. 15, n. 4, p. 565–572, 1972.
- 62 RAINES, A. A. Numerical solution of the Boltzmann kinetic equation for the binary mixture. In: BELOTSEKOVSKII, O. M. et al. (Ed.). *Rarefied Gas Dynamics*. New York: Plenum Press, 1985. v. 2, p. 1285–1293.
- 63 ELIZAROVA, T.; GRAUR, I.; LENGEND, J. Two-fluid computational model for a binary gas mixture. *Eur. J. Mech. B-Fluids*, v. 20, n. 3, p. 351–369, 2001.

- 64 COWLING, T. G.; D.PHIL., M. A. Vi. the influence of diffusion on the propagation of shock waves. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 33, n. 216, p. 61–67, 1942.
- 65 KREMER, G. M. *Uma introdução à equação de Boltzmann*. São Paulo: Edusp, 2005.
- 66 WOODS, L. C. *An introduction to the kinetic theory of gases and magnetoplasmas*. New York: Oxford University Press, 1993.
- 67 SHARIPOV, F. *Rarefied Gas Dynamics. Fundamentals for Research and Practice*. Berlin: Wiley-VCH, 2016.
- 68 SEARS, F. W.; SALINGER, G. L. *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: Addison-Wesley, 1975.
- 69 TREVENA, D. H. *Statistical Mechanics. An Introduction*. New York: Ellis Horwood, 1993.
- 70 CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge: University Press, 1952.
- 71 BHATNAGAR, P. L.; GROSS, E. P.; KROOK, M. A. A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Phys. Rev.*, v. 94, n. 3, p. 511–525, 1954.
- 72 SHAKHOV, E. M. Generalization of the Krook kinetic relaxation equation. *Fluid Dynamics*, v. 3, n. 5, p. 95–96, 1968.
- 73 ANDERSON JR, J. D. *Modern Compressible Flow: with historical perspective*. 3. ed. New York: McGraw Hill, 2003.
- 74 LIEPMANN, H. W.; ROSHKO, A. *Elements of Gasdynamics*. New York: Dover Publications Inc., 2001.
- 75 CHEN, F. F. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. 2. ed. New York: Springer, 1984.
- 76 VELCHEV, I.; HOGERVORST, W.; UBACHS, W. Precision VUV spectroscopy of Ar I at 105 nm. *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.*, v. 32, p. L511–L516, 1999.
- 77 SALOMAN, E. B.; SANSONETTI, C. J. Wavelengths, energy level classifications, and energy levels for the spectrum of neutral neon. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 33, p. 1113–1158, 2007.
- 78 SALOMAN, E. B. Energy levels and observed spectral lines of krypton, Kr I through Kr XXXVI. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 36, p. 215–386, 2007.
- 79 SALOMAN, E. B. Energy levels and observed spectral lines of xenon, Xe I through Xe LIV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 33, p. 765–921, 2007.
- 80 MARTIN, W. C. Ongoing compilation of data for He I. *no prelo*, 2002.

- 81 GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. 2. ed. Cambridge: Addison-Wesley, 1980.
- 82 SHARIPOV, F.; BERTOLDO, G. Numerical solution of the linearized Boltzmann equation for an arbitrary intermolecular potential. *J. Comp. Phys.*, v. 228, n. 9, p. 3345–3357, 2009.
- 83 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. 2. ed. New Jersey: Pearson Education Inc., 2005.
- 84 MANDL, F. *Statistical Physics*. 2. ed. [S.I.]: Wiley, 1991.
- 85 SHARIPOV, F. Influence of quantum intermolecular interaction on internal flows of rarefied gases. *Vacuum*, v. 156, p. 146–153, 2018.
- 86 LIEPMANN, H. W. Fluid dynamics of liquid helium. *SIAM J. on App. Math.*, Society for Industrial and Applied Mathematics, v. 28, n. 3, p. 689–699, 1975.
- 87 EMSLEY, J. *The Elements*. New York: Oxford Univ. Press, 1995.
- 88 KESTIN, J. et al. Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixture at low densities. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 13, n. 1, p. 229–303, 1984.
- 89 KOURA, K.; MATSUMOTO, H. Variable soft sphere molecular-model for inverse-power-law of Lennard-Jones potential. *Phys. Fluids*, v. 3, n. 10, p. 2459–2465, 1991.
- 90 AZIZ, R. A. A highly accurate interatomic potential for argon. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 6, p. 4518–4525, 1993.
- 91 AZIZ, R. A.; JANZEN, A. R.; MOLDOVER, M. R. *Ab initio* calculations for helium: a standard for transport property measurements. *Phys. Rev. Lett.*, v. 74, n. 9, p. 1586–1589, 1995.
- 92 KORONA, T. et al. Helium dimer potential from symmetry-adapted perturbation theory calculations using large Gaussian geminal and orbital basis sets. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 5109–5122, 1997.
- 93 JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. An accurate potential energy curve for helium based on ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 107, n. 3, p. 914–919, 1997.
- 94 CYBULSKI, S. M.; TOCZYŁOWSKI, R. R. Ground state potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar: A coupled-cluster study. *J. Chem. Phys.*, v. 111, n. 23, p. 10520–10528, 1999.
- 95 HURLY, J. J.; MOLDOVER, M. R. *Ab Initio* values of the thermophysical properties of helium as standards. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, v. 105, n. 5, p. 667–688, 2000.
- 96 MEHL, J. B. *Ab initio* properties of gaseous helium. *C. R. Phys.*, v. 10, n. 9, p. 859–865, 2009.

- 97 SLAVÍČEK, P. et al. State-of-the-art correlated *ab initio* potential energy curves for heavy rare gas dimers: Ar₂, Kr₂, and Xe₂. *J. Chem. Phys.*, v. 119, n. 4, p. 2102–2119, 2003.
- 98 NASRABAD, A. E.; LAGHAEI, R. Computational studies on thermodynamic properties, effective diameters, and free volume of argon using an *ab initio* potential. *J. Chem. Phys.*, v. 125, n. 8, p. 084510, 2006.
- 99 PATKOWSKI, K.; SZALEWICZ, K. Argon pair potential at basis set and excitation limits. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 094304, 2010.
- 100 JÄGER, B. et al. *Ab initio* pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties of the dilute argon gas. I. Argon-argon interatomic potential and rovibrational spectra. *Mol. Phys.*, v. 107, n. 20, p. 2181–2188, 2009. Correction in Vol.108, 105 (2010).
- 101 BICH, E.; HELLMANN, R.; VOGEL, E. *Ab initio* potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of the dilute helium gas. II. Thermophysical standard values for low-density helium. *Mol. Phys.*, v. 105, n. 23-24, p. 3035–3049, 2007.
- 102 PRZYBYTEK, M. et al. Relativistic and quantum electrodynamics effects in the helium pair potential. *Phys. Rev. Lett.*, v. 104, p. 183003, 2010. Erratum in *Phys. Rev. Lett.* 108 , 129902 (2012).
- 103 CENCEK, W. et al. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium. *J. Chem. Phys.*, v. 136, n. 22, p. 224303, 2012.
- 104 HELLMANN, R.; BICH, E.; VOGEL, E. *Ab initio* potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties of the dilute neon gas. I. Neon-neon interatomic potential and rovibrational spectra. *Mol. Phys.*, v. 106, n. 1, p. 133–140, 2008.
- 105 HELLMANN, R.; B, J.; BICH, E. State-of-the-art *ab initio* potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties. *J. Chem. Phys.*, v. 147, p. 034304, 2017.
- 106 JÄGER, B. et al. State-of-the-art *ab initio* potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas. *J. Chem. Phys.*, v. 144, p. 114304, 2016.
- 107 RANKINE, W. J. M. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. 160, p. 277–288, 1870.
- 108 HUGONIOT, P. H. Sur la propagation du mouvement dans les corps et spécialement dans les gaz parfaits. *J. École Polytech.*, v. 58, p. 1–125, 1889.
- 109 SALAS, M. D. The curious events leading to the theory of shock waves. *J. Shock Waves*, v. 16, n. 6, p. 477–487, 2007.

- 110 GILBARG, D.; PAOLUCCI, D. The structure of shock waves in the continuum theory of fluids. *J. Rat. Mech. Anal.*, v. 2, p. 617–642, 1953.
- 111 KOURA, K. Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of diatomic molecules using classical trajectory calculations: Nitrogen shock wave. *Phys. Fluids*, v. 9, n. 11, p. 3543–3549, 1997.
- 112 ELIZAROVA, T. G.; SHIROKOV, I. A.; MONTERO, S. Numerical simulation of shock-wave structure for argon and helium. *Phys. Fluids*, v. 17, n. 6, p. 068101, 2005.
- 113 NORMAN, P.; VALENTINI, P.; SCHWARTZENTRUBER, T. GPU-accelerated classical trajectory calculation direct simulation Monte Carlo applied to shock waves. *J. Comp. Phys*, v. 247, p. 153–167, 2013.
- 114 BIRD, G. A. *The DSMC method*. [S.l.]: Creat eSpace Independent Publishing Platform, 2013.
- 115 COWAN, G. R.; HORNIG, D. F. The experimental determination of the thickness of a shock front in a gas. *J. Chem. Phys.*, v. 18, n. 8, p. 1008–1018, 1950.
- 116 GREENE, E. F.; COWAN, G. R.; HORNIG, D. F. The thickness of shock fronts in argon and nitrogen and rotational heat capacity lags. *J. Chem. Phys.*, v. 19, n. 4, p. 427–434, 1951.
- 117 LINZER, M.; HORNIG, D. F. Structure of shock fronts in argon and nitrogen. *The Physics of Fluids*, v. 6, n. 12, p. 1661–1668, 1963.
- 118 ROBBEN, F.; TALBOT, L. Measurement of shock wave thickness by the electron beam fluorescence method. *Phys. Fluids*, v. 9, n. 4, p. 633–643, 1966.
- 119 SCHMIDT, B. Electron beam density measurements in shock waves in argon. *J. Fluid Mech.*, v. 39, n. 2, p. 361–373, 1969.
- 120 ZELLER, S. et al. Determination of interatomic potentials of He₂, Ne₂, Ar₂, and H₂ by wave function imaging. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 121, p. 083002, Aug 2018.
- 121 SHARIPOV, F. Gaseous mixtures in vacuum systems and microfluidics. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 31, p. 050806, 2013.
- 122 RUEV, G.; FOMIN, V. Shock wave structure in a binary mixture of viscous gases. *J. Appl. Mech. Tech. Phys*, v. 25, n. 5, p. 696–702, 1984.
- 123 MYONG, R. S. Numerical simulation of hypersonic rarefied flows using the second-order constitutive model of the boltzmann equation. In: AGARWAL, K. R. (Ed.). *Advances in Some Hypersonic Vehicles Technologies*. Rijeka: IntechOpen, 2018. cap. 1.
- 124 SHAVALIYEV, M. S. Investigation of the structure of a weak shock wave and the propagation of small perturbations in gaseous mixtures using Burnett's equations. *Pmm-J. Appl. Math. Mech.*, v. 63, n. 3, p. 427–438, 1999.

- 125 GALKIN, V. S.; RUSAKOV, S. V. Analysis of the applicability of macroscopic models of the shock wave structure in a binary mixture of inert gases. *Fluid Dyn.*, v. 38, n. 4, p. 620–631, 2003.
- 126 BISI, M.; MARTALÒ, G.; SPIGA, G. Shock wave structure of multi-temperature euler equations from kinetic theory for a binary mixture. *Acta Appl. Math.*, v. 132, n. 1, p. 95–105, 2014.
- 127 MADJAREVIĆ, D.; SIMIĆ, S. Shock structure in helium-argon mixture - a comparison of hyperbolic multi-temperature model with experiment. *Europhys. Lett.*, v. 102, n. 4, p. 44002, 2013.
- 128 MADJAREVIĆ, D.; RUGGERI, T.; SIMIĆ, S. Shock structure and temperature overshoot in macroscopic multi-temperature model of mixtures. *Phys. Fluids*, v. 26, n. 10, p. 106102, 2014.
- 129 OBERAI, M. M. A mott-smith distribution to describe the structure of a plane shock wave in a binary mixture. *Phys. Fluids*, v. 9, p. 1634–1637, 1966.
- 130 MOTTSMITH, H. M. The solution of the Boltzmann equation for a shock wave. *Phys. Rev.*, v. 82, n. 6, p. 885–892, 1951.
- 131 GMURCZYK, A. S.; TARCZYNSKI, M.; WALENTA, Z. A. Shock wave structure in the binary mixtures of gases with disparate molecular masses. In: Campargue, R. (Ed.). *Rarefied Gas Dynamics*. [S.l.: s.n.], 1979. p. 333–341.
- 132 ABE, K.; OGUCHI, H. Shock wave structures in binary gas mixtures with regard to temperature overshoot. *Phys. Fluids*, v. 17, n. 6, p. 1333–1334, 1974.
- 133 MORSE, T. F. Kinetic model for gases with internal degrees of freedom. *Phys. Fluids*, v. 7, n. 2, p. 159–169, 1964.
- 134 RAINES, A. Study of a shock wave structure in gas mixtures on the basis of the Boltzmann equation. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, v. 21, n. 5, p. 599–610, 2002.
- 135 JOSYULA, E. et al. Kinetic solution of the structure of a shock wave in a nonreactive gas mixture. *Phys. Fluids*, v. 23, n. 1, p. 017101, 2011.
- 136 ANDERSEN, W. H.; HORNIG, D. F. Structure of weak shock fronts in argon-helium mixtures. *Phys. Fluids*, v. 4, n. 5, p. 650–651, 1961.
- 137 ROTHE, D. E. Electron beam studies of diffusive separation of helium-argon mixtures. *Phys. Fluids*, v. 9, n. 9, p. 1643–1658, 1966.
- 138 SONG, B. et al. Highly accurate transport properties of Helium-4, Helium-3, and their binary mixtures by *ab initio* potential. *Cryogenics*, v. 61, p. 1–7, 2014.
- 139 EVERS, C.; LÖSCH, H.; WAGNER, W. An absolute viscometer-densimeter and measurements of the viscosity of nitrogen, methane, helium, neon, argon, and krypton over a wide range of density and temperature. *Int. J. Thermophysics*, v. 23, n. 6, p. 1411–1439, 2002.

- 140 TAO, F. M. Bond functions, basis set superposition errors and other practical issues with *ab initio* calculations of intermolecular potentials. *Inter. Rev. in Phys. Chem.*, Taylor & Francis, v. 20, n. 4, p. 617–643, 2001.
- 141 AZIZ, R. A.; SLAMAN, M. J. An analysis of the ITS-90 relations for the non-ideality of ^3He and ^4He : Recommended relations based on a new interatomic potential for helium. *Metrologia*, IOP Publishing, v. 27, n. 4, p. 211–219, 1990.
- 142 ASSAEL, M. J. et al. Absolute determination of the thermal-conductivity of the noble-gases and 2 of their binary-mixtures as a function of density. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 77, n. 2, p. 439–464, 1981.
- 143 ACTON, A.; KELLNER, K. The low temperature thermal conductivity of ^4He : I. measurements between 3.3 and 20 K on the dilute gas, the dense gas and the liquid. *Physica B+C*, v. 90, n. 2, p. 192–204, 1977.
- 144 TANG, K. T.; TOENNIES, J. P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, v. 80, n. 8, p. 3726–3741, 1984.
- 145 JAMIESON, M. J.; DRAKE, G.; DALGARNO, A. Retarded dipole-dipole dispersion interaction potential for helium. *Phys. Rev. A*, v. 51, p. 3358–3361, 1995.
- 146 KESTIN, J.; RO, S.; WAKEHAM, W. Viscosity of the noble gases in the temperature range 25–700 C. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 8, p. 4119–4124, 1972.
- 147 HURLY, J. J.; MEHL, J. B. ^4He thermophysical properties: New *ab initio* calculations. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, v. 112, p. 75–94, 2007.
- 148 BERG, R. F. Simple flow meter and viscometer of high accuracy for gases. *Metrologia*, v. 42, n. 1, p. 11–23, 2005. Erratum: *Metrologia* 43, 183 (2006).
- 149 HELLMANN, R.; BICH, E.; VOGEL, E. *Ab initio* potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of dilute helium gas. I. Helium-helium interatomic potential. *Mol. Phys.*, v. 105, n. 23–24, p. 3013–3023, 2007.
- 150 MOURIK, T. V.; WILSON, A. K.; JR, T. H. D. Benchmark calculations with correlated molecular wavefunctions. XIII. potential energy curves for He_2 , Ne_2 and Ar_2 using correlation consistent basis sets through augmented sextuple zeta. *Molecular Phys.*, Taylor & Francis, v. 96, n. 4, p. 529–547, 1999.
- 151 GDANITZ, R. J. An accurate interaction potential for neon dimer. *Chem. Phys. Lett.*, v. 348, n. 1, p. 67–74, 2001.
- 152 BICH, E.; HELLMANN, R.; VOGEL, E. *Ab initio* potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties for the dilute neon gas. II. Thermophysical properties for low-density neon. *Mol. Phys.*, v. 106, n. 6, p. 813–825, 2008.
- 153 VOGEL, E. et al. *Ab initio* pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II. Thermophysical properties for low-density argon. *Mol. Phys.*, v. 108, n. 24, p. 3335–3352, 2010.

- 154 KEIL, M.; DANIELSON, L. J.; DUNLOP, P. J. On obtaining interatomic potentials from multiproperty fits to experimental data. *J. Chem. Phys.*, v. 94, n. 1, p. 296–309, 1991.
- 155 SHARIPOV, F.; BENITES, V. J. Transport coefficients of helium-argon mixture based on *ab initio* potential. *J. Chem. Phys.*, v. 143, p. 154104, 2015.
- 156 GIESE, T. J.; AUDETTE, V. M.; YORK, D. M. Examination of the correlation energy and second virial coefficients from accurate *ab initio* calculations of rare-gas dimers. *J. Chem. Phys.*, v. 119, n. 5, p. 2618–2622, 2003.
- 157 CACHEIRO, J. et al. Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon. *Mol. Phys.*, v. 102, p. 101–110, 2004.
- 158 BREWER, J.; VAUGHN, G. W. Measurement and correlation of some interaction second virial coefficients from -125° to 50°C. i. *J. Chem. Phys.*, v. 50, n. 7, p. 2960–2968, 1969.
- 159 KALFOGLOU, N. K.; MILLER, J. G. Compressibility of gases. V. mixtures of spherically symmetric molecules at higher temperatures. the helium-argon and helium-tetrafluoromethane systems. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 71, n. 5, p. 1256–1264, 1967.
- 160 BENITES, V. J. *Calculation of transport coefficients of gaseous mixtures at low density based on ab initio potentials*. 139 f. Tese (Doutorado em Física) — Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- 161 SONG, B. et al. Calculations of the thermophysical properties of binary mixtures of noble gases at low density from *ab initio* potentials. *Mol. Phys.*, Taylor & Francis, v. 109, n. 12, p. 1607–1615, 2011.
- 162 ARORA, P. S.; ROBJOHNS, H. L.; DUNLOP, P. J. Use of accurate diffusion and second virial coefficients to determine (m, 6, 8) potential parameters for nine binary noble gas systems. *Physica A: Stat. Mech. and Appl.*, v. 95, n. 3, p. 561–571, 1979.
- 163 HEIJNINGEN, R. J. J. V.; HARPE, J. P.; BEENAKKER, J. J. M. Determination of the diffusion coefficients of binary mixtures of the noble gases as a function of temperature and concentration. *Physica*, v. 38, n. 1, p. 1–34, 1968.
- 164 HOGERVORST, W. Diffusion coefficients of noble-gas mixtures between 300 K and 1400 K. *Physica*, v. 51, n. 1, p. 59–76, 1971.
- 165 HALEY, T. P.; CYBULSKI, S. M. Ground state potential energy curves for He-Kr, Ne-Kr, Ar-Kr, and Kr₂: Coupled-cluster calculations and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 5487–5496, 2003.
- 166 WALDROP, J. M. et al. Accurate *ab initio* potential for the krypton dimer and transport properties of the low-density krypton gas. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 204307, 2015.

- 167 BERG, R. F.; BURTON, W. C. Noble gas viscosities at 25°C. *Mol. Phys.*, v. 111, n. 2, p. 195–199, 2013.
- 168 MAY, E. F.; BERG, R. F.; MOLDOVER, M. R. Reference viscosities of H₂, CH₄, Ar, and Xe at low densities. *Int. J. Thermophys.*, v. 28, n. 4, p. 1085–1110, 2007.
- 169 NIST Standard Reference Database. *NIST Chemistry WebBook*. Gaithersburg MD: [s.n.], 2019. Acesso: 27 de maio 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>.
- 170 LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo simulations in Statistical Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- 171 BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. *Estatística básica*. 7. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2011.
- 172 SHARIPOV, F.; BENITES, V. Transport coefficients of helium-neon mixtures at low density computed from *ab initio* potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 147, n. 22, p. 224302, 2017.
- 173 PACK, R. T. Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden approximations. *J. Chem. Phys.*, v. 60, p. 633–639, 1974.
- 174 KOZAK, D. V. *Simulação Direta de Monte Carlo de Escoamentos Internos e Externos de Gases no Amplo Intervalo de Rarefação com Aplicação a Problemas da Engenharia Aeroespacial*. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) — Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 175 FISHMAN, G. *Monte Carlo: concepts, algorithms and applications*. 1. ed. New York: Springer, 1996.
- 176 FERREIRA, A. G. M.; LOBO, L. Q. The sublimation of argon, krypton, and xenon. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, n. 12, p. 1621–1626, 2008.
- 177 LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- 178 SHARIPOV, F.; STRAPASSON, J. L. Benchmark problems for mixtures of rarefied gases. I. Couette flow. *Phys. Fluids*, v. 25, p. 027101, 2013.
- 179 STRAPASSON, J. L.; SHARIPOV, F. *Ab initio* simulation of heat transfer through a mixture of rarefied gases. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 71, p. 91–97, 2014.
- 180 SHARIPOV, F.; STRAPASSON, J. L. *Ab initio* simulation of rarefied gas flow through a thin orifice. *Vacuum*, v. 109, p. 246–252, 2014.
- 181 SHARIPOV, F. *Ab initio* simulation of gaseous mixture flow through an orifice. *Vacuum*, v. 143, p. 106–118, 2017.
- 182 BEYLICH, A. E. Kinetic model for the shock structure in a binary gas mixture. *Phys. Fluids*, v. 11, n. 12, p. 2764–2767, 1968.

- 183 RAINES, A. A. Numerical investigation of the temperature macroparameters in a shock wave in a binary gas mixture using the kinetic Boltzmann equation. *Fluid Dyn.*, v. 38, n. 1, p. 132–142, 2003.
- 184 BIRD, G. A. The structure of normal shock waves in a binary gas mixture. *J. Fluid Mech.*, v. 31, n. 4, p. 657–668, 1968.
- 185 SHARIPOV, F.; DIAS, C. F. Structure of planar shock waves in gaseous mixtures based on *ab initio* direct simulation. *Eur. J. Mech./B Fluids*, v. 72, p. 251–263, 2018.
- 186 SHARIPOV, F.; DIAS, C. F. Temperature dependence of shock wave structure in helium and neon. *Phys. Fluids*, v. 31, p. 037109, 2019.
- 187 BROUILLETTE, M. The Richtmyer-Meshkov instability. *Annual Rev. Fluid Mech.*, v. 34, n. 1, p. 445–468, 2002.
- 188 SHARIPOV, F.; BENITES, V. J. Transport coefficients of argon and its mixtures with helium and neon at low density based on *ab initio* potentials. *Fluid Phase Equilib.*, v. 498, p. 23–32, 2019.

ANEXO A – PARÂMETROS DOS POTENCIAIS *AB INITIO*

As tabelas a seguir contêm os parâmetros *ab initio* das fórmulas de interpolação dos potenciais interatômicos apresentados na seção 2.5.

TABELA 8 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA O Ar, EQUAÇÃO (2.86), ε É A PROFUNDIDADE DO POÇO POTENCIAL E d É O PONTO ONDE O POTENCIAL É NULO

Parâmetro	Valor
A (K)	$4,61330146 \times 10^7$
a_1 (nm ⁻¹)	-29,8337630
a_2 (nm ⁻²)	-9,71208881
a_{-1} (nm)	$2,75206827 \times 10^{-2}$
a_{-2} (nm ²)	$-1,01489050 \times 10^{-2}$
b (nm ⁻¹)	40,2517211
C_6 (K nm ⁶)	0,442812017
C_8 (K nm ⁸)	$3,26707684 \times 10^{-2}$
C_{10} (K nm ¹⁰)	$2,45656537 \times 10^{-3}$
C_{12} (K nm ¹²)	$1,88246247 \times 10^{-4}$
C_{14} (K nm ¹⁴)	$1,47012192 \times 10^{-5}$
C_{16} (K nm ¹⁶)	$1,17006343 \times 10^{-6}$
ε/k_B (K)	143,123
d (nm)	0,335741

FONTE: Jäger et al. (2010) [100]

TABELA 9 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA O He, EQUAÇÃO (2.87), ONDE $a_0 = 5,29177249 \times 10^{-11}$ m É O RÁDIO DE BOHR, ε É A PROFUNDIDADE DO POÇO POTENCIAL E d É O PONTO ONDE O POTENCIAL É NULO

Parâmetro	Valor
$A K$	$0,307092338615 \times 10^7$
$a_1(a_0^{-1})$	$-2,01651289932$
$a_2(a_0^{-2})$	$-0,0459521265125$
$a_{-1}(a_0)$	$-0,431646276045$
$a_{-2}(a_0^2)$	$0,138539045980$
d_1	$0,167127323768$
$d_2(a_0^{-1})$	$1,78284243205$
d_3	$1,76635702255$
$b(a_0^{-1})$	$2,03625105759$
$C_6(Ka_0^6)$	$0,4616213781 \times 10^6$
$C_8(Ka_0^8)$	$0,4460565781 \times 10^7$
$C_{10}(Ka_0^{10})$	$0,5803352873 \times 10^8$
$C_{12}(Ka_0^{12})$	$0,1031677697 \times 10^{10}$
$C_{14}(Ka_0^{14})$	$0,2415716766 \times 10^{11}$
$C_{16}(Ka_0^{16})$	$0,7191492488 \times 10^{12}$
ε/k_B (K)	$10,997898$
$d(a_0)$	$4,990672$

FONTE: Bich et al. (2007) [101]

TABELA 10 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA A MISTURA He-Ar, EQUAÇÃO (2.88), ONDE $a_0 = 5,29177249 \times 10^{-11}$ m É O RAIOS DE BOHR, $E_h = 315773$ K É A ENERGIA DE HARTREE E d É O PONTO ONDE O POTENCIAL É NULO

Parâmetro	Valor
$A(E_h)$	23,1693
$a_1(a_0^{-1})$	1,63329
$a_2(a_0^{-2})$	-0,0462008
$b(a_0^{-1})$	1,63719
$C_6(E_h a_0^6)$	9,38701
$C_8(E_h a_0^8)$	165,522
$C_{10}(E_h a_0^{10})$	3797,16
$C_{12}(E_h a_0^{12})$	$1,16518 \times 10^5$
$C_{14}(E_h a_0^{14})$	$4,66258 \times 10^6$
$C_{16}(E_h a_0^{16})$	$2,36861 \times 10^8$
$d(a_0)$	5,8921

FONTE: Cybulski e Toczyłowski (1999) [94]

TABELA 11 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* DO He, EQUAÇÕES (2.90) E (2.91), ONDE *ua* SÃO UNIDADES ATÔMICAS. AS CONSTANTES C_7 E C_9 SÃO DESPREZADAS

Parâmetro	Valor
$C_3(ua)$	0,000000577235
$C_4(ua)$	-0,000035322
$C_5(ua)$	0,000001377841
$C_6(ua)$	1,461830
$C_8(ua)$	14,12350
$C_{10}(ua)$	183,7497
$C_{11}(ua)$	$-0,7674 \times 10^2$
$C_{12}(ua)$	$0,3372 \times 10^4$
$C_{13}(ua)$	$-0,3806 \times 10^4$
$C_{14}(ua)$	$0,8534 \times 10^5$
$C_{15}(ua)$	$-0,1707 \times 10^6$
$C_{16}(ua)$	$0,286 \times 10^7$
$a(ua)$	3,64890303652830
$b(ua)$	2,36824871743591
$\eta(ua)$	4,09423805117871
$P_0(ua)$	-25,4701669416621
$P_1(ua)$	269,244425630616
$P_2(ua)$	-56.3879970402079
$Q_0(ua)$	38,7957487310071
$Q_1(ua)$	2,76577136772754
C_6^{BO}	1,460977837725
A_1	8,454943177941253
A_2	15,552570228545543
A_3	7,556443185698804
A_4	1,417737689876350
A_5	0,142506077478301
B_1	8,454943177941253
B_2	16,006586066260556
B_3	10,378373954734820
B_4	3,515803817223855
B_5	0,591502377533792
B_6	0,059455768329599

FONTE: Przybytek et al. (2010) [102]

TABELA 12 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA O Ne, EQUAÇÃO (2.92), ε É A PROFUNDIDADE DO POÇO POTENCIAL NA DISTÂNCIA R_ε E d É O PONTO ONDE O POTENCIAL É NULO

Parâmetro	Valor
A (K)	$4,02915058383 \times 10^7$
a_1 (nm ⁻¹)	$-4,28654039586 \times 10^1$
a_2 (nm ⁻²)	$-3,33818674327$
a_{-1} (nm)	$-5,34644860719 \times 10^{-2}$
a_{-2} (nm ²)	$5,01774999419 \times 10^{-3}$
b (nm ⁻¹)	$4,92438731676 \times 10^1$
C_6 (K nm ⁶)	$4,40676750157 \times 10^{-2}$
C_8 (K nm ⁸)	$1,64892507701 \times 10^{-3}$
C_{10} (K nm ¹⁰)	$7,90473640524 \times 10^{-5}$
C_{12} (K nm ¹²)	$4,85489170103 \times 10^{-6}$
C_{14} (K nm ¹⁴)	$3,82012334054 \times 10^{-7}$
C_{16} (K nm ¹⁶)	$3,85106552963 \times 10^{-8}$
ε/k_B (K)	42,152521
R_ε (nm)	0,30894556
d (nm)	0,27612487

FONTE: Hellmann et al. (2008) [104]

TABELA 13 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA O Xe, EQUAÇÃO (2.92), D_e É A PROFUNDIDADE DO POÇO POTENCIAL E R_e É A DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO DA LIGAÇÃO

Parâmetro	Valor
A (K)	$0,579317071 \times 10^8$
a_1 (nm ⁻¹)	$-20,8311994$
a_2 (nm ⁻²)	$-14,7746919$
a_{-1} (nm)	$-0,289687722$
a_{-2} (nm)	$0,0258976595$
b (nm ⁻¹)	24,433788
C_6 (K nm ⁶)	2,00298034
C_8 (K nm ⁸)	0,199130481
C_{10} (K nm ¹⁰)	0,0286841040
D_e (K)	279,975
R_e (nm)	0,437798

FONTE: Hellmann et al. (2017) [105]

TABELA 14 – PARÂMETROS DO POTENCIAL *AB INITIO* PARA O Kr, EQUAÇÃO (2.93), ε É A PROFUNDIDADE DO POÇO POTENCIAL E R_ε É A DISTÂNCIA INTERATÔMICA DE EQUILÍBRIO DA LIGAÇÃO

Parâmetro	Valor
A (K)	$3,200711798 \times 10^7$
a_1 (nm ⁻¹)	-24,3056554
a_2 (nm ⁻²)	-14,35536209
a_{-1} (nm)	-0,04532273868
b (nm ⁻¹)	27,86344368
C_6 (K nm ⁶)	0,8992209265
C_8 (K nm ⁸)	0,07316713603
C_{10} (K nm ¹⁰)	0,007835488511
ε/k_B (K)	200,8753
R_ε (nm)	0,4015802

FONTE: Jager et al. (2016) [106]

ANEXO B – VISCOSIDADES

TABELA 15 – VISCOSIDADES μ A $T = 300$ (K) PARA O Ar ($C = 0$), O He ($C = 1$) E SUAS MISTURAS

C	$\mu(\mu \text{ Pa} \cdot \text{s})$	FONTE
0	22,669	Vogel et al. [153]
0,25	23,148	Sharipov e Benites [155]
0,5	23,455	Sharipov e Benites [155]
0,75	23,066	Sharipov e Benites [155]
0,8	22,851	neste estudo
0,9	21,800	Sharipov e Benites [155]
0,95	21,027	neste estudo
1	19,910	Bich et al. [101]

TABELA 16 – VISCOSIDADES μ DOS GASES ^3He E ^4He

T (K)	μ ($\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$)	
	^3He	^4He
1	0,559200	0,328850
1,4	0,762330	0,358040
2	0,987060	0,458320
3	1,165020	0,713670
4	1,260180	0,982900
5	1,354560	1,223450
10	0,193016	2,101860
20	2,972020	3,354770
50	5,311360	6,084120
100	8,308850	9,552910
300	17,287180	19,909230
500	24,59367	28,32932
1000	40,23810	46,35400
2000	67,05525	77,24868
5000	136,28741	157,00612

FONTE: Cencek et al. (2012) [103]

TABELA 17 – VISCOSIDADES μ DO Ne

T (K)	μ ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)
10	1,77433
14	2,30031
20	3,15624
24	3,76584
30	4,70946
40	6,29140
50	7,82567
70	10,6680
100	14,3989
140	18,6601
200	24,1215
300	31,8599
500	44,8280
1000	71,1401
2000	113,724
5000	215,258

FONTE: Sharipov e Benites (2017) [172]

TABELA 18 – VISCOSIDADES μ DO Ar

T (K)	μ ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)
20	2,07101
30	2,86135
40	3,59781
50	4,31946
60	5,04961
70	5,79674
80	6,56112
90	7,33954
100	8,12771
120	9,71679
140	11,3009
200	15,8753
300	22,6914
400	28,6303
500	33,9368
600	38,7881
700	43,3001
800	47,5498
900	51,5902
1000	55,4588
1400	69,6825
2000	88,6097
3000	116,550
4000	141,822
5000	165,374
6000	187,691
7000	209,064
8000	229,683

FONTE: Sharipov e Benites (2019) [188]

TABELA 19 – VISCOSIDADES μ DO Kr

T (K)	μ ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)
40	4,15112
50	4,95462
70	6,51035
80	7,29153
100	8,88991
140	12,22165
150	13,0713
200	17,3212
300	25,4260
400	32,7638
500	39,4052
600	45,4901
800	56,4396
1000	66,2508
1400	83,7332
2000	106,768
3000	140,503
4000	170,859
5000	199,070
8000	275,856

FONTE: Jäger et al. (2016) [106]

TABELA 20 – VISCOSIDADES μ DO Xe

T (K)	μ ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)
100	8,3147
120	9,7166
140	11,149
200	15,610
300	23,166
400	30,399
500	37,140
600	43,406
700	49,255
800	54,753
900	59,955
1000	64,908
1400	82,868
2000	106,27
3000	140,18
4000	170,49
5000	198,54
8000	274,57

FONTE: Hellmann et al. (2017) [105]

ANEXO C – PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTE TRABALHO

Computers and Fluids 150 (2017) 115–122



Contents lists available at ScienceDirect

Computers and Fluids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compfluid*Ab initio* simulation of planar shock waves

Felix Sharipov*, Fernanda C. Dias

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, Curitiba, 81531-990, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 November 2016

Revised 21 February 2017

Accepted 6 April 2017

Available online 7 April 2017

Keywords:

Direct simulation Monte Carlo

Shock wave

Ab initio potential

ABSTRACT

The structure of planar shock wave is calculated for helium, neon and argon, applying the direct simulation Monte Carlo method based on *ab initio* potentials in the range of the Mach number varying from 1.5 to 10. To characterize the density and temperature variations along the shock wave, the dimensionless slopes of these quantities, defined through their maximum derivative with respect to the spatial coordinate, are calculated. The parameters of the numerical scheme were chosen to provide numerical error of the slopes less than 0.5%. The slopes for helium, neon and argon are qualitatively the same, but they are quantitatively different from each other. The largest difference is observed for the high value of Mach number and reaches 20% that means that the shock wave structure is strongly sensitive to the intermolecular potential. The obtained results can be used as benchmark data to test new mathematical models and new numerical methods in rarefied gas dynamics.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Knowledge of shock wave structure represents a great interest for many practical applications. The aerothermodynamics, see e.g. Refs. [1–3], studies the shock waves arising in front of space vehicles entering into an atmosphere. Shock waves also appear in internal supersonic flows through nozzles, short tubes and slits. The well known phenomena of Mach discs and belts consist of shock waves formation in down-flow chambers of flows through orifices, slits, short tubes and channels [4–6]. Shock tubes used in many technologies are deeply studied applying several approaches [7–9]. Recently, shock waves began to be used for dynamic calibrations of pressure sensors [10,11]. In such situations, the fast pressure variation provides the basis for the calibration of pressure transducers used in highly dynamic applications.

A planar shock wave is important from scientific viewpoint too because it combines the simple geometry with a strong non-equilibrium state in the absence of bounding solid surfaces and, hence, it is not affected by the gas-surface interaction. As a result, such kind of flows became an excellent benchmark problem to test numerical methods to solve the kinetic Boltzmann equation based on various models of intermolecular potential [12–15]. The hard spheres (HS) potential is used in Refs. [12,13] and the Lennard-Jones (LJ) potential is applied in Refs. [14,15]. An one-dimensional

shock wave is frequently used to test the efficiency of new algorithms to model rarefied gas flows [16,17].

The shock wave structure was calculated by the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method too. The extensive results of such simulations are given in the books by Bird [18,19] where the variable hard spheres (VHS) and variable soft spheres (VSS) molecular models were used. The DSMC method coupled with the classical trajectory calculation was applied to model a shock wave for various gases in Refs. [20–22] where the intermolecular interaction was described by the LJ potential. Some experimental data on the shock wave are reported in Refs. [23,24]. The first paper [23] provides experimental results from shock waves in argon for the Mach number varying from 1.55 to 9, while the second work [24] reports data on the thickness of shock waves in helium. The main conclusion of all these works is that the HS molecular model leads to results quite different from experimental data, while theoretical results based on the LJ potential are in a good agreement with experiments.

Recently, a technique to implement an arbitrary intermolecular potential into the DSMC method was proposed in Ref. [25]. The computational time based on this technique is of the same order as that based on the HS, VHS and VSS models. All these models, as well as LJ, contain one or more experimentally determined parameters. In order to avoid the use of such adjustable parameters, the *ab initio* (AI) potential was calculated for practically all noble gases and their mixtures Refs. [26–33]. An implementation of this potential into the DSMC [34] made this method completely free from adjustable parameters extracted from experiments.

* Corresponding author.

E-mail addresses: sharipov@fisica.ufpr.br (F. Sharipov), dias@fisica.ufpr.br (F.C. Dias).URL: <http://fisica.ufpr.br/sharipov> (F. Sharipov)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.compfluid.2017.04.002>
0045-7930/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

European Journal of Mechanics / B Fluids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ejmflu

Structure of planar shock waves in gaseous mixtures based on *ab initio* direct simulation

Felix Sharipov*, Fernanda C. Dias

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 81531-980, Brazil

HIGHLIGHTS

- Shock wave in gaseous mixture is modeled *ab initio*.
- Distributions of densities, temperatures of each species.
- Density slope of mixture is always smaller than for single gas.
- Temperature overshoot of each species depends on Mach and molar fraction.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 January 2018

Received in revised form 8 May 2018

Accepted 30 May 2018

Available online 6 June 2018

Keywords:

Direct simulation Monte Carlo

Shock wave

Gaseous mixture

ab initio potential

Temperature overshoot

ABSTRACT

The structure of planar shock wave propagating through a helium–argon mixture is modeled by the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method based on *ab initio* potentials for a wide range of the Mach number and for various molar fractions. The use of *ab initio* potentials allows us to carry out the simulation without any adjustable parameter usually extracted from experimental data. As a result, the density, temperature, molar fraction, diffusion velocity, pressure tensor and heat flow profiles inside of the shock wave are calculated. The temperature overshoot phenomenon is discussed in details. The slopes of density are calculated with the numerical error less than 0.5 %. It is pointed out that the slopes for mixture are always smaller than those for a single gas.

© 2018 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

A shock wave is a strongly non-equilibrium boundless flow so that knowledge of its structure is important in order to test new numerical and experimental methods in rarefied gas dynamics. The structure of planar shock waves propagating through a single gas has been deeply studied both theoretically, see e.g. the papers [1–11], and experimentally, see e.g. the works [12–17]. The main conclusion of the theoretical works is that the hard sphere (HS) molecular model leads to results quite different from experimental data, while theoretical results based on some more physical potential, like the Lennard-Jones (LJ) one, are in a good agreement with experiments. In our previous paper [11], the shock wave structure was calculated by the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method based on *ab initio* (AI) potential. A strong sensitivity of the shock wave thickness on the gas species was pointed out. For instance, the relative difference between the thickness of

shock wave propagating through helium and neon reaches 20% at the Mach number equal to 10.

According to the review [18], one deals with gaseous mixture in practice more than with a single gas, but information about many kinds of mixture flows is still poor. On our best knowledge, shock waves propagating through gaseous mixtures have been studied theoretically only in the following works [7,19–35]. Since flows of gaseous mixtures represent more difficulties for theoretical study, practically all theoretical papers use some simplified models. The papers [19,23,25] are based on the Navier–Stokes equations that provide reasonably correct results only for weak shock waves, i.e. when the Mach number just slightly exceeds unity, while these equations fail to describe correctly shock waves at Mach numbers higher than 2. The Burnett equations applied to shock waves by [26,29] provide a correct solution in a larger range of the Mach number, but still not in the whole range. The main reason of such a failure of the Navier–Stokes and Burnett equations is a strong non-equilibrium of shock waves at high Mach numbers, while these equations were obtained under the assumption of the local equilibrium. To overcome this difficulty in the frame of continuous mechanics, multi-temperature hydrodynamic equations were obtained and applied to shock waves in Refs. [34,35].

* Corresponding author.

E-mail addresses: sharipov@fisica.ufpr.br (F. Sharipov), dias@fisica.ufpr.br (F.C. Dias).URL: <http://fisica.ufpr.br/sharipov> (F. Sharipov).<https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2018.05.014>

0997-7546/© 2018 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Temperature dependence of shock wave structure in helium and neon

Cite as: Phys. Fluids 31, 037109 (2019); doi: 10.1063/1.5088556

Submitted: 11 January 2019 • Accepted: 15 February 2019 •

Published Online: 22 March 2019



Felix Sharipov^{a)} and Fernanda C. Dias^{b)}

AFFILIATIONS

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, Curitiba 81531-990, Brazil

Note: This paper is part of the special issue on Direct Simulation Monte Carlo—The Legacy of Graeme A. Bird.

^{a)}Electronic mail: sharipov@fisica.ufpr.br. URL: <http://fisica.ufpr.br/sharipov>

^{b)}Electronic mail: dias@fisica.ufpr.br

ABSTRACT

Temperature dependence of a planar shock wave in helium and neon is studied by the direct simulation Monte Carlo method based on *ab initio* potentials. A quantum approach to interatomic interactions used here allows us to carry out calculations over a wide temperature range beginning from 1 K up to 5000 K. Moreover, for high temperatures, the quantum approach requires less computational effort than the classical one. Three gaseous species are considered: helium-3, helium-4, and neon. The problem is solved for three values of the Mach number $Ma = 2, 5, 10$. No influence of the quantum effects has been detected within the numerical error for the temperature of 300 K and higher. For temperatures lower than 300 K, the influence of the quantum effects in helium exceeds the numerical error and reaches 230%. In the case of neon, the quantum effect does not exceed 2% in the whole temperature range considered in the present work. A comparative analysis of flow-fields in shock waves at various temperatures points out a strong influence of the temperature ahead of a shock wave on its structure. The numerical data provided in the [supplementary material](#) can be used to model any flow of helium and neon in a wide range of temperatures.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5088556>

I. INTRODUCTION

A planar shock wave is an example of benchmark problems used in gas dynamics to test new numerical methods and kinetic models; see, e.g., Refs. 1–9. This problem became a widely used benchmark because it is a strongly non-equilibrium boundless flow. In our previous papers,^{8,9} the shock wave structure was calculated by the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method based on *ab initio* potentials. A strong sensitivity of the shock wave thickness to the gas species and chemical composition of mixture was pointed out. All above mentioned papers consider a fixed temperature ahead (i.e., upstream) of the shock wave, which is, usually, close to room temperature. However, in practice, the upstream temperature can vary significantly. Some shock tubes have been developed for cryogenic temperature.^{10–12} In other studies, see, e.g., Refs. 13–16, a shock wave is generated by a supersonic flow into a background gas. In this case, Mach discs appear in a down-flow chamber. Such shock waves were studied numerically in Refs. 17 and 18, where it was shown that the upstream wave temperature can be one order

smaller than the stagnation temperature. In other words, the temperature in the Mach disc shock wave varies from its low value close to 10 K up to a room temperature. This situation is completely different from conditions studied theoretically in Refs. 1–9.

The direct simulation Monte Carlo (DSMC) method^{19,20} used to calculate rarefied gas flows consists of decoupling of the free motion of gaseous molecules from collisions between them. The second stage requires a physical intermolecular potential in order to obtain reliable results. A procedure to implement any potential into the DSMC method proposed in Ref. 21 allows us to apply *ab initio* (AI) potentials in order to simulate rarefied gas flows. Nowadays, such potentials are available practically for all noble gases; see, e.g., Refs. 22–26. The idea of the procedure to implement any potential into the DSMC is to generate look-up tables of the deflection angle depending on the relative velocity of interacting particles.²¹ The method was used to study the influence of the interatomic potential on various phenomena in rarefied gases considering the intermolecular interaction based on both classical^{8,17,27} and quantum^{18,28} approaches.

**APÊNDICE A – INCLINAÇÕES D DAS CURVAS DE DENSIDADE DOS GASES
 ^3He , ^4He , NE, AR, KR E XE**

Os valores numéricos das inclinações das curvas de densidade do He e do Ne, obtidas através do espalhamento quântico, são dados pelas TABELAS 21 e 22. As inclinações dos gases Ar e Kr, obtidas através do espalhamento quântico, e do Xe, obtidas através do espalhamento clássico, são apresentadas na TABELA 23.

TABELA 21 – INCLINAÇÕES DAS ONDAS DE CHOQUE D NO He

T_a (K)	D					
	Ma=2		Ma=5		Ma=10	
	^3He	^4He	^3He	^4He	^3He	^4He
1	0,2356	0,3057	0,4444	0,2591	0,4143	0,2151
1,4	0,2641	0,2433	0,5021	0,2192	0,4567	0,1881
2	0,3050	0,2082	0,5221	0,2184	0,4710	0,1911
3	0,3171	0,2143	0,4785	0,2599	0,4294	0,2285
4	0,3025	0,2320	0,4320	0,2966	0,3856	0,2616
5	0,2879	0,2446	0,4033	0,3192	0,3583	0,2813
10	0,2684	0,2602	0,3696	0,3499	0,3219	0,3045
20	0,2666	0,2639	0,3628	0,3549	0,3084	0,3023
50	0,2648	0,2643	0,3501	0,3477	0,2877	0,2857
100	0,2629	0,2626	0,3386	0,3376	0,2689	0,2681
300	0,2586	0,2587	0,3170	0,3166	0,2357	0,2362
500	0,2562	0,2561	0,3060	0,3054	0,2197	0,2195
1000	0,2530	0,2527	0,2892	0,2892		
2000	0,2482	0,2492	0,2698	0,2694		
5000	0,2421	0,2421				

TABELA 22 – INCLINAÇÕES DAS ONDAS DE CHOQUE D NO Ne

T_a (K)	D		
	Ma=2	Ma=5	Ma=10
10	0,2441	0,2151	0,1607
14	0,2299	0,2083	0,1657
20	0,2209	0,2158	0,1792
24	0,2195	0,2246	0,1894
30	0,2207	0,2390	0,2043
40	0,2260	0,2619	0,2256
50	0,2323	0,2804	0,2416
70	0,2412	0,3049	0,2619
100	0,2504	0,3250	0,2769
140	0,2567	0,3362	0,2847
200	0,2606	0,3428	0,2862
300	0,2625	0,3441	0,2835
500	0,2623	0,3399	0,2749
1000	0,2620	0,3300	
2000	0,2583	0,3190	
5000	0,2544		

TABELA 23 – INCLINAÇÕES DAS ONDAS DE CHOQUE D DO Ar, Kr E Xe

T_a (K)	Ar			Kr			Xe		
	Ma=2	5	10	2	5	10	2	5	10
30	0,2433	0,2235	0,1605						
50	0,2323	0,2155	0,1704	0,2411	0,2195	0,1629			
70	0,2255	0,2214	0,1824	0,2326	0,2156	0,1700	0,2417	0,2212	0,1644
100	0,2231	0,2383	0,2011	0,2253	0,2218	0,1826	0,2334	0,2172	0,1714
200	0,2362	0,2885	0,2451	0,2278	0,2624	0,2221	0,2244	0,2400	0,2009
300	0,2466	0,3137	0,2642	0,2375	0,2917	0,2465	0,2301	0,2677	0,2257
400	0,2523	0,3263	0,2720	0,2447	0,3098	0,2592	0,2367	0,2886	0,2425
500	0,2559	0,3321	0,2751	0,2496	0,3198	0,2662	0,2429	0,3030	0,2531
600	0,2578	0,3350	0,2756	0,2534	0,3263	0,2698	0,2470	0,3126	0,2596
800	0,2600	0,3369	0,2734	0,2571	0,3324	0,2717	0,2526	0,3241	0,2664
1000	0,2612	0,3366	0,2703	0,2593	0,3344	0,2707	0,2560	0,3295	0,2683
1400	0,2614	0,3338	0,2641	0,2605	0,3340	0,2670	0,2596	0,3330	0,2680
2000	0,2611	0,3287		0,2610	0,3306		0,2608	0,3320	
3000	0,2600	0,3208		0,2602	0,3241		0,2605	0,3271	
4000	0,2588			0,2591			0,2603		
5000	0,2577			0,2587			0,2595		
8000	0,2557			0,2566			0,2574		

TABELA 24 – INCLINAÇÕES DAS ONDAS DE CHOQUE D PARA ESFERAS RÍGIDAS (HS) E PARA OS POTENCIAIS *AB INITIO* NO He, Ne, Ar, Kr E Xe EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma PARA $T_a = 300$ K

Ma	HS	He	Ne	Ar	Kr	Xe
2	0,2871	0,2594	0,2625	0,2461	0,2375	0,2301
3	0,4005	0,3254	0,3369	0,3078	0,2905	0,2737
4	0,4478	0,3299	0,3494	0,3181	0,2970	0,2746
5	0,4709	0,3170	0,3433	0,3136	0,2917	0,2677
6	0,4834	0,3002	0,3319	0,3044	0,2828	0,2591
7	0,4912	0,2824	0,3192	0,2938	0,2733	0,2502
8	0,4963	0,2660	0,3065	0,2838	0,2640	0,2416
9	0,4997	0,2504	0,2948	0,2733	0,2546	0,2333
10	0,5022	0,2366	0,2837	0,2641	0,2465	0,2257

APÊNDICE B – INCLINAÇÕES DAS CURVAS DE DENSIDADE DAS MISTURAS HE-AR

Os valores numéricos das inclinações das curvas de densidade nas misturas, obtidos conforme procedimento indicado na subseção 5.2.3, utilizados para gerar a FIGURA 48, são dados pela TABELA 25.

TABELA 25 – INCLINAÇÕES D_n EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma DAS MISTURAS He-Ar

Ma	D_n				
	$C_a = 0$	0,25	0,5	0,75	1
1,5	0,1600	0,1019	0,07231	0,05998	0,1652
2	0,2463	0,1703	0,1196	0,09427	0,2591
3	0,3084	0,2278	0,1613	0,1184	0,3257
4	0,3182	0,2402	0,1698	0,1197	0,3301
5	0,3135	0,2386	0,1679	0,1161	0,3173
6	0,3043	0,2327	0,1621	0,1092	0,2997
7	0,2938	0,2236	0,1550	0,1039	0,2819
8	0,2831	0,2153	0,1480	0,09835	0,2659
9	0,2736	0,2071	0,1420	0,09309	0,2506
10	0,2641	0,1983	0,1354	0,08919	0,2366

Os valores adicionais de inclinações para as misturas $C_a = 0,8, 0,9$ e $0,95$, utilizados para gerar a FIGURA 49, são apresentados na TABELA 26.

TABELA 26 – INCLINAÇÕES D_n EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE MACH Ma PARA $C_a = 0,8, 0,9$ E $0,95$

Ma	D_n		
	$C_a = 0,8$	0,9	0,95
1,5	0,05986	0,06574	0,08487
2	0,09316	0,1071	0,1473
5	0,1189	0,1738	0,2269
10	0,09835	0,1409	0,1794